Rok V. październik 1947 Nr 10

PRZEGLĄD CHEMICZNY

organ
Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego w Polsce
oraz
Centralnego Zarządu Przemysłu Chemicznego w Polsce
miesięcznik

Treść numeru:

Str

Redakcja i Administracja
Gliwice Politechnika

CENA NINIEJSZEGO ZESZYTU 100 ZŁ.

„PRZEGLĄD CHEMICZNY"

REVUE CHIMIQUE MENSUELLE

éditée par

l'Association des Ingénieurs et Techniciens de l'Industrie Chimique en Pologne

et

La Direction Centrale de l'Industrie Chimique en Pologne

Année V **Octobre 1947** **№ 10**

TABLE DES MATIÈRES

Redaction: GLIWICE, Ecole Polytechnique Silésienne
Haute Silésie, P o l o g n e.

Rok V. październik 1947 Nr 10

PRZEGLĄD CHEMICZNY

organ
Stowarzyszenia Inżynierów i Techników
Przemysłu Chemicznego w Polsce
oraz
Centralnego Zarządu Przemysłu Chemicznego w Polsce

Inż. HENRYK CHWALIBÓG
Główne Biuro Inwestycji i Odbudowy, Gliwice.

Obliczenie średniej szybkości cyrkulacji w wyparkach

Calcul de la vitesse moyenne de circulation des liquides dans les évaporateurs.

Przyczyny powstawania cyrkulacji. Fakt powstawania ruchów cieczy ogrzewanej jest zjawiskiem powszechnie znanym. Nawet przy zwyczajnym ogrzewaniu ruch ten może uzyskać większe wartości. Na wykorzystaniu tego zjawiska jest oparta cała technika ogrzewnictwa wodą o krążeniu samoczynnym. Przyczyną tego zjawiska jest zmiana, a mianowicie spadek ciężaru właściwego cieczy wraz z wzrostem temperatury. Wskutek tego w częściach cieczy, znajdujących się w przestrzeni ogrzewającej, z powodu i w miarę podwyższania się temperatury, zmniejsza się ciężar właściwy cząstek cieczy ogrzewanych, a co za tym idzie, jeśli inne cząstki cieczy zachowują temperaturę pierwotną, ogrzana cząsteczka cieczy o objętości v jest poddana sile skierowanej ku górze, sile wyporu hydrostatycznego o wielkości:

$$P = v \cdot (D - d)$$

gdzie v = objętość elementu cieczy,
D = ciężar właściwy cieczy zimnej,
d = ciężar właściwy cieczy ogrzanej,

$$v(D - d) = f(t).$$

Siła ta, działając na wszystkie cząstki cieczy poddane ogrzewaniu, powoduje ich ruch ku górze z szybkością, która wynika z wielkości działającej siły i oporu, pochodzącego od przeszkód i tarcia wewnętrznego. Powstały w ten sposób ruch, zależnie od własności i wielkości naczynia może albo utrzymać się w określonym kierunku, albo też w naczyniu zamkniętym może doprowadzić do wyrównania się temperatur. Są to tzw. ruchy konwekcyjne.

Zjawisko to potęguje się znacznie przy takim dopływie ciepła, który powoduje, że ciecz ogrzewana osiąga temperaturę wrzenia. Wytwarzająca się para ma objętość wielokrotnie większą niż objętość cieczy, z której powstaje, a więc siła wyporu, której działaniu podlega każda cząstka tworzącej się pary, jest znacznie niższa niż w wypadku ogrzewanej cieczy. Zatem szybkość tworzącej się cząstki pary będzie większa od szybkości cząstki cieczy ogrzanej. W miarę podnoszenia się w górę cząstka tak cieczy jak i pary przechodzi od ciśnień hydrostatycznych wyższych ku niższym. Aby nastąpiło wytworzenie się pary musi zaistnieć równość:

$$p_s = p + y \cdot d$$

p_s = ciśnienie wrzenia cieczy,
p = ciśnienie nad powierzchnią cieczy,
y = głębokość od swobodnego poziomu cieczy,

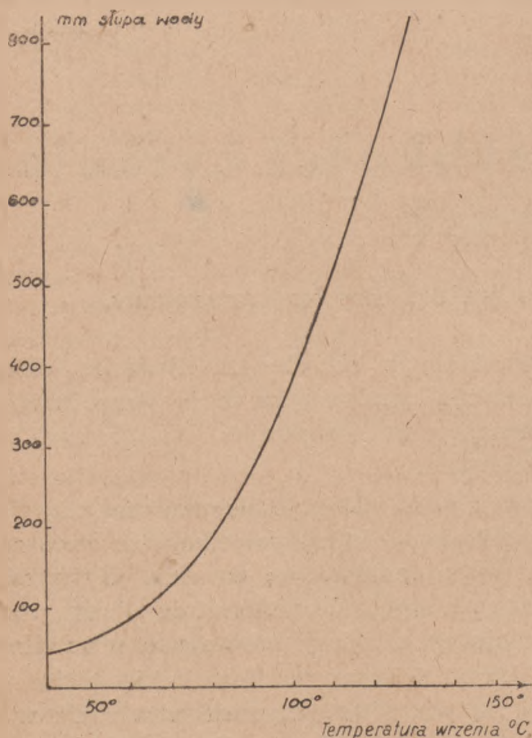
przy równoczesnym dopływie ciepła od powierzchni ogrzewającej. Pod wpływem doprowadzanego przez powierzchnię grzejną ciepła powstaje wewnątrz cieczy pole temperatur zmiennych. Temperatura wrzenia jest w każdym poziomie określona ciśnieniem hydrostatycznym tam panują-

cym, ponieważ jest ona związana z ciśnieniem następującą zależnością:

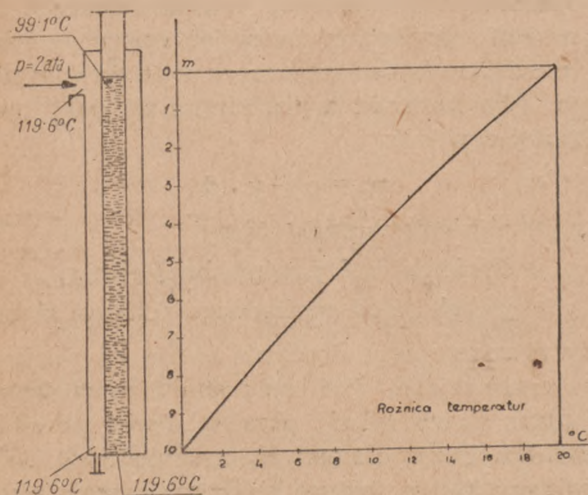
$$p_s = f(t).$$

Temperatury wrzenia układają się więc w ten sposób, że najwyższa temperatura panuje w najniższym punkcie powierzchni grzejnej i maleje ona ku swobodnej powierzchni cieczy. Następująca tablica i wykres Nr 1 przedstawiają nam, według E. H e g e l m a n a, wysokość słupa wody, powodującego zmianę temperatury wrzenia o 1° C.

p ata							
0,125	0,202	0,317	0,482	0,714	1,033	2,027	2,76
t wrzenia							
50	60	70	80	90	100	120	130
y mm dla 1° C							
62,7	94,5	138	197	273	493	646	830



Rys 1. Wysokość słupa wody powodująca podwyższenie temperatury wrzenia o 1° C — w zależności od temperatury wrzenia.



Rys. 2.

Z wykresu Nr 2 (według K i r s c h b a u m a), przedstawiającego rozkład temperatur wrzenia wody w pionowej rurze o długości 10 m, widać wyraźnie, że w aparatach pracujących pod ciśnieniem wznoszące się z prądem wstępującym cząsteczki cieczy na dłuższej drodze przechodzą przez przestrzeń, w której ich temperatura jest wyższa od temperatury otaczającej cieczy. Zatem w tych aparatach odparowanie musi się zaczynać w większych głębokościach niż w aparatach próżniowych. Dlatego często nie cała długość rurki grzejnej jest objęta wrzeniem cieczy. Poza tym zjawisko to ze względu na małą różnicę ciśnień hydrostatycznych, powoduje w dalszym ciągu słabszą cyrkulację i silniejsze pienienie w aparatach próżniowych niż w wypadkach, pracujących pod ciśnieniem.

Para tworzyć się może w dwojaki sposób: przez powstawanie cząstek pary na powierzchni grzejnej, przy zachowaniu temperatury wrzenia określonej ciśnieniem hydrostatycznym, lub przez tzw. samoodparowanie.

Samoodparowanie. Strumień pary i cieczy, wznoszący się ku górze wskutek konwekcji, przenosi cząstki cieczy posiadające temperaturę wyższą niż w górnych warstwach, do przestrzeni o malejącym w sposób ciągły ciśnieniu hydrostatycznym. Cząstka cieczy, wznosząc się w górę ma stale temperaturę wyższą od wrzącej w tych warstwach cieczy, a więc jest w stosunku do otaczających ją warstw cieczy przegrzana i skutkiem tego zmienia się w parę kosztem ciepła przegrzania. Ilość pary wytworzonej przez samoodparowanie w danym poziomie wynosi:

$$M \cdot c \cdot [t - \Delta t] = rm \qquad (1)$$

M = ilość cieczy o temperaturze t, przepływającej do warstwy o temperaturze $(t - \Delta t)$,

m = ilość pary wytworzonej

c = ciepło właściwe cieczy,

r = ciepło parowania cieczy w temperaturze $(t - \Delta t)$.

Ilość pary wytworzona w ten sposób jest tym większa, im większa jest ilość wznoszącej się cieczy (M). Samoodparowanie przyczynia się więc do powiększenia ilości wytworzonej pary, dążącej ku swobodnej powierzchni wrzącej cieczy.

Cząstki cieczy wznoszone ku górze na skutek działania siły wyporu tudzież cząstki pary wytwarzane na powierzchni grzejnej, oraz w strumieniu wznoszącym się na skutek samoodparowania, stanowią prąd mieszaniny porywający z sobą dodatkowo sąsiednie cząsteczki cieczy. Powstaje więc w ten sposób prąd wstępujący cyrkulacji, jako jednolity strumień, skierowany ku swobodnej powierzchni cieczy.

W przestrzeni, w której nie ma powierzchni grzejnych, ciecz ma temperaturę niższą. Wskutek wznoszenia się strumienia wstępującego musi powstać w części nienagrzanej odpowiedni prąd zstępujący, złożony ze strumienia samej cieczy. Bierze w nim udział ta część cieczy, która została porwana przez cząstki pary, oraz płynęła z nią pod działaniem siły wyporu hydrostatycznego, a nie uległa samoodparowaniu.

Prąd zstępujący składa się z cząstek cieczy, posiadających temperaturę niższą zarówno od temperatury prądu wstępującego jakoteż od temperatury cieczy znajdującej się na poziomie powierzchni grzejnych. Strumień zstępujący nie zawiera w sobie pary.

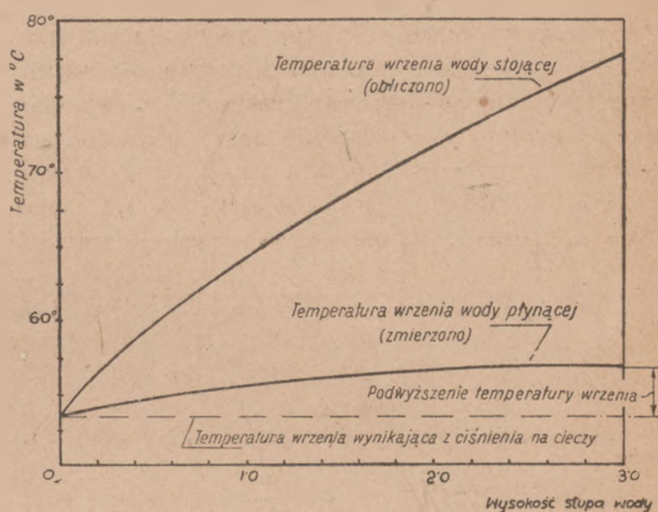
Między przestrzenią, w której utrzymuje się prąd wstępujący, a przestrzenią prądu zstępującego istnieje różnica ciśnień hydrostatycznych. W prądzie wstępującym mamy do czynienia z mieszaniną cieczy i pary, której skład wykazuje przyrost zawartości pary w miarę zbliżania się do swobodnej powierzchni cieczy. Ciśnienie hydrostatyczne tego słupa jest więc niższe od ciśnienia hydrostatycznego w przestrzeni prądu zstępującego, złożonego z samej cieczy.

Różnica więc ciśnień powoduje cyrkulację cieczy w wyparce, o ile opory ruchu są niższe niż różnica tychże ciśnień.

Rola cyrkulacji. Jak z poprzednich rozważań wynika, cyrkulacja powoduje dopływ cząstek cieczy na miejsce zamienionych w parę i dopływ cząstek cieczy zimniejszych w miejsce ogrzanych, które odpłynęły z dolnej części powierzchni grzejnej. W górnej części zaś powoduje ona przypływ ciepłych cząstek cieczy do przestrzeni zimniejszych. Wskutek zastąpienia słupa samej cieczy słupem mieszaniny pary i cieczy, zmniejsza się w przestrzeni, gdzie płynie prąd wstępujący, ciśnienie hydrostatyczne. To pociąga za sobą obniżenie temperatury wrzenia cieczy w odpowiednich poziomach.

Pomijając fakt przegrzania cieczy w punktach tworzenia się cząstek pary, rozkład temperatur wrzenia przy istniejącej cyrkulacji jest inny, niż przy braku cyrkulacji. Następuje więc spadek różnicy temperatur pomiędzy poszczególnymi poziomami cieczy, powodując tym samym wyrównanie temperatury przy ogólnym jej obniżeniu.

Przy stałej, nie zmniejszającej się temperaturze powierzchni grzejnych, czynny skok temperatury jest więc większy przy istnieniu cyrkulacji, niż bez niej, a zatem odbiór ciepła powiększa się. Wynikiem tego jest powiększenie wydajności cieplnej instalacji przez cyrkulację. Fakt ten ilustruje wykres według Kirschbauma (Rys. Nr. 3).



Rys. 3.

Oprócz cieplnych są jeszcze skutki mechaniczne, spowodowane działaniem prądów na powierzchni grzejnej. Skutki te są może nawet ważniejsze, niż poprzednio wymienione, a pociągają za sobą również polepszenie wydajności cieplnej. Jest to: uniemożliwienie lub utrudnienie powstawania osadów na powierzchniach grzejnych. Szkodliwe działanie tych osadów na przewodzenie ciepła z powierzchni grzejnej do cieczy jest ogólnie znane.

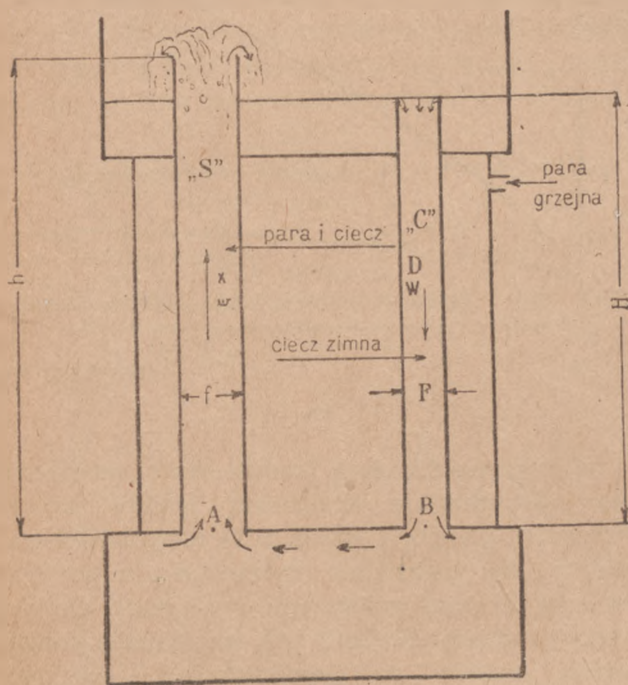
Zaznaczyć jednak należy, że wszystko to jest wynikiem cyrkulacji uporządkowanej i ciągłej, przy której mamy do czynienia z ruchem zamkniętym i odbywającym się stale po tym samym torze, ruchem, który doprowadza bez przerwy prąd zimniejszej cieczy w sąsiedztwo powierzchni grzejnej.

Natomiast nieuporządkowana cyrkulacja, a więc bez stałych torów krążenia, tj. burzenie się wrzącej cieczy, nie daje w aparacie tego samego rezultatu. Oddzielanie cząstek pary od powierzchni ogrzewalnej jest wprawdzie wtedy ułatwione, ale nie ma przy tym dalszych korzystnych skutków, takich jak przy cyrkulacji uporządkowanej.

Układ aparatów do obliczenia cyrkulacji. Dla obliczenia samoczynnej cyrkulacji cieczy wrzącej w wyparkach skonstruujemy fikcyjny zastępczy model aparatury, na którym ustalimy zależności funkcyjne, przedstawiające nam przebieg tego zjawiska.

Przyjmujemy w tym celu układ dwóch naczyń połączonych „S" i „C" (Rys. 4). Naczynie „C" o przekroju F i wysokości H, oraz naczynie „S" o przekroju f i wysokości h. Dolne krawędzie naczyń „C" i „S" znajdują się w jednej płaszczyźnie

poziomej. Obydwa naczynia nie mają den dolnych i górnych. Zakładamy następnie, że w naczyniu „C" mamy samą tylko ciecz zimną, zaś w naczyniu „S" mieszaninę jednorodną cieczy i pary o jednostajnym ciężarze właściwym. Rura łącząca dołem obydwa naczynia napełniona jest tylko samą



Rys. 4.

cieczą, przestrzeń zaś górna, przez którą połączone są z sobą górne otwory naczyń „C" i „S" nie jest całkowicie napełniona cieczą i ma duże wymiary, wystarczające do oddzielenia pary z mieszaniny cieczy i pary, wypływającej z naczynia „S". Oddzielona ciecz płynie swobodnie do „C", nie spiętrzając się jednak nad jego wlotem. Przyjmujemy, że układ znajduje się w stanie ruchu ustalonego, tzn. niezmiennego w czasie. Do naczynia „C" dopływa stale pewna ilość cieczy świeżej z przestrzeni, łączącej górą oba naczynia, odpływa też stale taka sama ilość pary i cieczy podgęszczonej. Wszystko odbywa się więc tak, jak gdyby pewna określona masa cieczy krążyła w obiegu zamkniętym przez naczynia „S" i „C", a pewna ilość cieczy stale dopływała i odpływała w stanie pary i cieczy podgęszczonej.

Siłą powodującą powstanie tej cyrkulacji jest różnica ciśnień między naczyniem „C" i „S". Różnica ta jest użyta na:

a) nadanie cieczy i mieszaninie cieczy i pary odpowiednich szybkości,

b) pokonanie oporów ruchu.

Przy rozważaniach podanych poniżej zakładamy, że w obu naczyniach medium krążące płynie z szybkością równomierną w całym przekroju i pomijamy wpływ lepkości.

Napiszemy równanie, wyrażające uogólnioną zasadę Bernouilli'ego, przymując jako poziom odniesienia płaszczyznę poziomą, przechodzącą przez dolne krawędzie naczyń „S" i „C" dla strugi przepływającej kolejno naczynie „S" i naczynie „C". Jako punkt rozważany bierzemy raz punkt leżący w naczyniu „C", drugi raz w naczyniu „S", położony na osi tych naczyń.

Oznaczamy przez

F — przekrój naczynia „C",
f — przekrój naczynia „S",
H — wysokość naczynia „C",
h — wysokość naczynia „S",
D — ciężar właściwy cieczy zimnej,
x — ciężar właściwy mieszaniny cieczy i pary w naczyniu „S",
W — średnią szybkość cieczy zimnej w naczyniu „C",
w — średnią szybkość mieszaniny cieczy i pary w naczyniu „S".

Rozważmy warunki panujące w strudze płynącej przez „S" w punkcie „A" (w płaszczyźnie dolnej krawędzi „S") i nazywając l sumę współczynników oporów dla tej strugi, napiszemy równanie Bernouilli'ego:

$$(1 + l)\,\frac{w^2}{2g}\cdot x + hx = C^{te} \qquad (2)$$

Dla punktu B na tejże strudze w naczyniu „C" równanie to brzmi

$$(1 + L)\,\frac{w^2}{2g}\,D + HD = C^{te} \qquad (3)$$

przyczym L oznacza sumę współczynników oporu tej strugi. Ponieważ jest to ta sama struga, porównajmy z sobą dwa równania, a następnie wyrazimy matematycznie fakt zachowania masy strugi badanej w czasie przepływu z B do A.

$$F \cdot W \cdot D = f \cdot w \cdot x\,.$$

Z tego równania wyciągamy zależność między w i W, x i D.

Nazywamy:

$$\frac{f}{F} = a\,; \qquad \frac{x}{D} = m\,; \qquad \frac{h}{H} = b\,.$$

Podstawiając te wartości w równanie (1) mamy:

$$\frac{w^2}{2g}\,(1 + l)\cdot m - (1 + L)\,a^2\cdot m^2 = h\,(b - m)$$

Jest to zależność między nieznaną szybkością mieszaniny cieczy i pary a wymiarami geometrycznymi naczyń „C" i „S", które są nam znane, a nieznanym stosunkiem ciężarów właściwych mieszaniny cieczy i pary i cieczy cyrkulujących w rurach „S" i „C". Stosunek ten nie jest określony przez warunki podane przy postawieniu zagadnienia. W ten sposób mamy w tej zależności dwie nieznane wielkości, mianowicie m i w. Aby

móc obliczyć jedną z nich musimy poczynić dalsze założenia, które nam dadzą jeszcze jedną zależność dla oznaczenia wielkości m.

Obliczenie wielkości x i m. Przy ruchu ustalonym wyparki przepływa stale tyle cieczy, ile jej odparowuje w naczyniu „S" i ile odpływa w stanie podgęszczonym, z przestrzeni łączącej naczynie „S" i „C". Fakt ten wyraża równanie:

$$G_p + G_c = G_x$$

gdzie:

G_p oznacza ciężar pary wytworzonej w jednostce czasu,

G_c oznacza ciężar cieczy odpływającej w jednostce czasu, zaś,

G_x oznacza ciężar cieczy dopływającej do naczynia „C" w jednostce czasu.

Objętość pary uchodzącej w jednostce czasu z naczynia „S" mierzona pod ciśnieniem tam panującym przy założeniu, że ciśnienie to jest stałe w całym naczyniu „S" (co sprowadza się do pominięcia zmiany objętości pary pod wpływem ciśnienia hydrostatycznego) wynosi

$$v = \frac{G_p}{d}$$

jeśli d oznacza ciężar właściwy pary wytwarzanej.

Przyjmując, że cała ta ilość pary przepływa naczynie „S" z szybkością równą szybkości cyrkulacji jednorodnej mieszaniny cieczy i pary, obliczamy czas potrzebny na przepłynięcie naczynia „S" dzieląc wysokość naczynia przez średnią szybkość liniową mieszaniny cieczy i pary:

$$t = \frac{h}{w}.$$

Ponieważ założyliśmy równomierny przepływ wytworzonej pary przez całe naczynie „S" przeto m znajduje się w nim stale, gdyż objętość pary równa ilości pary wydzielonej w jednej sekundzie pomnożonej przez czas przepływu przez naczynie „S":

$$V_p = v \cdot t = \frac{G_p}{d} \cdot \frac{h}{w}$$

Resztę objętości naczynia „S" wypełnia ciecz, która również jest ożywiona tą samą szybkością cyrkulacji w, a objętość jej wynosi

$$V = h \cdot \left[f - \frac{G_p}{d \cdot w} \right]$$

Ciężar jej wynosi

$$G_c = V \cdot D = h \cdot \left(f - \frac{G_p}{d \cdot w} \right) \cdot D$$

A więc według definicji ciężaru właściwego ciężar właściwy x mieszaniny cyrkulującej będzie określony wzorem:

$$f \cdot h \cdot x = v \cdot d + V \cdot D$$

Z tej zależności obliczamy:

$$x = \frac{G_p}{f \cdot d} \cdot (d - 1) \cdot \frac{1}{w} + D$$

gdzie wyrażenie $\frac{G_p}{f \cdot d} = c$ przedstawia szybkość, jaką by miała para przepływająca przez naczynie „S", gdyby przepływała je tylko sama bez cieczy cyrkulującej. Szybkość tę możemy obliczyć każdorazowo, znając wymiary naczynia, oraz ilość i stan pary wytwarzanej.

Nazywamy

$$\frac{d}{D} = k \quad \text{zaś} \quad \frac{x}{D} = m \quad \text{i mamy zależność}$$

$$m = \frac{c}{w} \cdot (k - 1) + 1 \qquad (4)$$

W praktyce ciężar właściwy pary wytwarzanej jest wielokrotnie niższy od ciężaru właściwego cieczy więc spółczynnik k ma wartość małą, a często bardzo małą. Kładąc k = 0 otrzymujemy zależność:

$$m = 1 - \frac{c}{w}$$

$$w = \frac{c}{1 - m}$$

Równania (2) i (2 a) dają nam drugą zależność między m i w, znalezioną odrębnie od poprzedniego rozumowania. Mamy więc dla tych dwu niewiadomych dwa równania (1) i (2), oraz (3) i (4), które nam pozwolą wyliczyć je we funkcji a) wymiarów naczyń „C" i „S", oraz b) znajomości stanu pracy układu tych naczyń. Podstawiając otrzymane zależności w równanie (1), (2) i (3), otrzymujemy ostatecznie nowe zależności.

Wykonując przedstawione działania otrzymujemy ostatecznie

$$w^3 [(1 + l) - a^2 (1 + L)] + w^2 [c (k - 1) (1 + l)] - 2 a^2 (1 + L) - a^2 [(1 + L) c^2 (k - 1)^2 w] = 2 gh [bw - w - c (k - 1)] \qquad (5)$$

Dla k = 0 mamy po przegrupowaniu wyrazów:

$$b = \frac{w - c}{w} \cdot \left[\frac{1}{2gh} \left[w^2 \left[(1 + l) - a^2 (1 + L) \right] + a^2 c (1 + L) w + 2gh \right] \right] \qquad (6)$$

Jest to wzór ostateczny, pozwalający przy znanych wartościach b, c, l i L, obliczyć w. Litery te oznaczają:

b = stosunek wysokości słupów cieczy i mieszaniny pary i cieczy cyrkulującej,

c = szybkość idealnej samej pary wydzielonej,

l i L = współczynniki oporu w naczyniach „C" i „S".

Szybkość idealna pary „c" jest ściśle związana z obciążeniem cieplnym powierzchni ogrzewanej w naczyniu „S". Nazywamy wielkość tej powierzchni F *, obciążenie cieplne jednostkowe g,

ciepło całkowite parowania roztworu r. Mamy wtedy zależność:

$$G_p = \frac{F^* \cdot q}{r}, \text{ a ponieważ } c = \frac{G_p}{f \cdot d} \text{ przeto}$$

$$c = \frac{q}{r \cdot d} \cdot \frac{F^*}{f}$$

Przy pomocy tej zależności i równania (4) mamy związek:

$$w = f(q) .$$

Ponieważ zaś q tj. obciążenie cieplne powierzchni naczynia „S" jest funkcją współczynnika przechodzenia ciepła w naczyniu „S", a ten współczynnik znów jest funkcją szybkości cyrkulacji cieczy w naczyniu „S", więc poprzez zależność:

$$t = f(w)$$

mamy związek między współczynnikiem przechodzenia ciepła w wyparce, a jej wymiarami geometrycznymi. Jest to zależność bardzo skomplikowana i może być wykorzystana praktycznie tylko za pośrednictwem odpowiednich wykresów:

$$f(d_t) = b .$$

Miara intensywności cyrkulacji. Miarą intensywności cyrkulacji cieczy w wyparce jest stosunek ilości cieczy porywanej do ilości pary wytwarzanej. Nazywamy przez

- V — objętość cieczy przechodzącej w jednostce czasu przez naczynie „S", tzn. objętość cieczy cyrkulującej w jednostce czasu;
- v — objętość pary wytwarzanej, mierzoną pod ciśnieniem średnim mieszaniny cieczy i pary.

Stosunek tych objętości mierzony pod średnim ciśnieniem panującym w aparacie, nazywam i.

$$\frac{V}{v} = i$$

Wyrażamy go we funkcji poprzednio oznaczonej o parametrze m.

Według obliczeń poprzednich mamy:

$$f \cdot h \cdot \frac{x}{D} = V + v \frac{d}{D}$$

Ponieważ $\frac{d}{D}$ zbliża się do zera, przeto możemy z pewnym przybliżeniem napisać

$$f \cdot h \cdot m = V$$

Wobec tego — pamiętając, że objętość mieszaniny cyrkulującej składa się z objętości cieczy i objętości pary — obliczymy objętość pary wytwarzanej zmierzonej pod ciśnieniem średnim panującym w mieszaninie:

$$v = f \cdot h \cdot (1 - m) .$$

Podstawiając powyżej obliczone wartości i dzieląc obie strony przez siebie, otrzymujemy zależność

$$i = \frac{m}{1 - m}$$

przechodząc zaś do stosunków wagowych i nazywając

$$j = \frac{V \cdot D}{v \cdot d} = \frac{\text{ciężar pary cyrkulującej}}{\text{ciężar cieczy cyrkulującej}}$$

otrzymamy zależność

$$j = \frac{m}{(1 - m)} \cdot \frac{D}{d} .$$

Uwzględniając zależność jaka istnieje między m a szybkością cyrkulacji w otrzymamy

$$i = \frac{w - c}{c} = \frac{w}{c} - 1$$

oraz

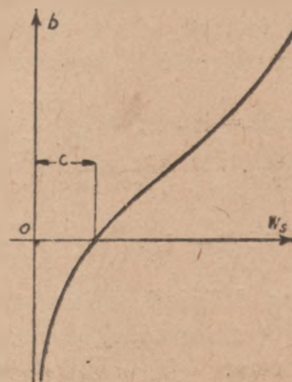
$$j = \left(\frac{w}{c} - 1\right) \cdot \frac{D}{d}$$

Wielkość ta pozwala nam na porównanie ilościowe cyrkulacji uzyskiwanych w aparatach wyparnych. Można ją obliczyć przy pomocy skomplikowanych rachunków według równań (5) i (6), znając geometryczne wymiary aparatu, oraz temperatury, ciśnienie i własności fizyczne mediów w nich się znajdujących.

Dyskusja równań. Ponieważ b i w muszą być liczbami dodatnimi, można z rozważań nad równaniem ogólnym wysnuć pewne wnioski co do zależności między nimi. Lewa strona równania jest ilorazem, gdzie zmienna w znajduje się w mianowniku. Narzuca nam to jedynie warunek, by w było dodatnie. Licznik jest iloczynem trójmianu drugiego stopnia f_2 oraz dwumianu stopnia pierwszego f_1. Ponieważ warunki fizyczne równania narzucają warunek, by w było dodatnie, więc dwumian f_1 musi być również dodatni, albowiem wszystkie jego współczynniki są dodatnie. Dlatego też więc musi być równanie f_2 dodatnie. To zmusza do zbadania znaku współczynnika wyrazu w^2 w f_2. Jest on

$$(1 + l) - a^2 \cdot (1 + L) = A$$

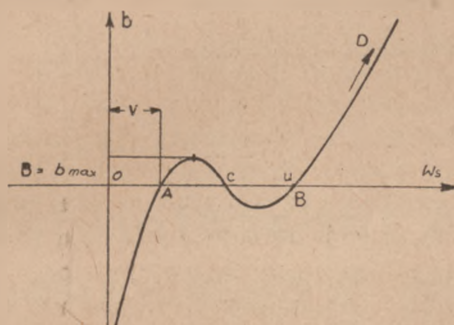
1. Jeśli $A = 0$ to f_2 przechodzi w dwumian stopnia pierwszego. Pierwiastek tego dwumianu



Rys. 5.

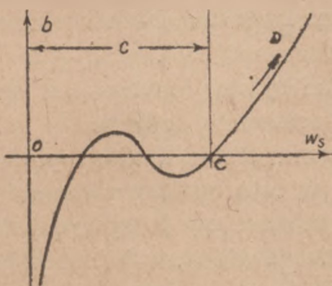
nazywamy c'. Jedynym warunkiem pozostaje, by w nie było zawarte między wartościami c i c'. Wykres b = f (w) ma kształt podany w rysunku 5. Widzimy z tego, że cyrkulacja ma miejsce dla każdej wartości b.

2. Jeśli A jest ujemne, wtedy f_2 ma dwa pierwiastki (u i s), przyczym mamy zawsze jeden z nich większych niż c, drugi zaś mniejszy, gdyż iloczyn pierwiastków u i s jest ujemny. Wtedy wykres b we funkcji w ma kształt podany na rys. 6.



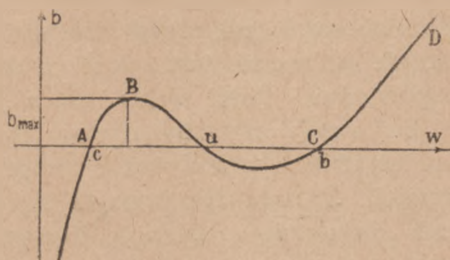
Rys. 6.

Widać z niego, że warunkom fizycznym zagadnienia odpowiada tylko gałąź wznosząca się krzywej AB. Cyrkulacja ustalona ma miejsce tylko dla wartości zawartych w granicach między 0 a pewną wartością maksymalną wielkości b = B. Dla układów gdzie b jest większe od tej wielkości B nie ma cyrkulacji ustalonej.



Rys. 7.

Dla A dodatniego otrzymujemy wykres krzywej o kształcie rys. 7 i 7 a. Warunkom fizycznym



Rys. 7 a.

zagadnienia odpowiada, w zależności od położenia wartości c w stosunku do półsumy pierwiastków wyrażonej w funkcji liczb charakteryzujących dany układ, albo gałąź AB, albo CD.

Czyli mamy cyrkulację ustaloną dla wartości b mniejszych od pewnego maksimum, albo też dla wartości b większych od pewnego minimum. Są to wyniki analogiczne do wyników otrzymanych dla wypadku 1 i 2.

Ruch przy stałym odpływie cieczy podgęszczanej. Zakładamy obecnie, że w czasie przepływu w dolnej rurze łączącej naczynia „C" i „S" odpływa pewna ilość podgęszczonych cieczy G_g kg. Mamy zależność:

$$f \cdot w \cdot x = F \cdot W \cdot D - G_p$$

$$W = a \cdot m \cdot w - \frac{G_g}{F \cdot D}$$

przyczym y jest znane dla ustalonego ruchu wyparki.

Podstawiając w równanie 2 i 5 otrzymujemy, oznaczając przez:

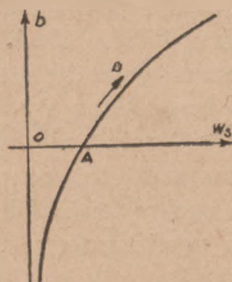
$$Z = \frac{G_g}{F \cdot D} - amw$$

$$b = \frac{1}{2 \cdot g \cdot h} \cdot \left| F \cdot w^2 + \frac{K}{w} \right| \quad (7)$$

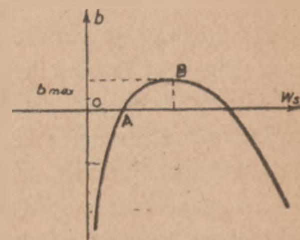
gdzie $F . w^2$ jest trójmianem drugiego stopnia, zaś K liczbą stałą

$$K = c \cdot a (1 + L) - 2gh - z \cdot (1 + L) \quad (8)$$

W zależności od znaku K i współczynnika przy w^2, mamy dla utrzymania cyrkulacji ustalonej w wyparce warunek, by b było większe od pewnego minimum, lub też by było mniejsze od pewnego maksimum, według rys. 8 i 9. Są to więc wyniki takie same jakie otrzymaliśmy rozpatrując wypadek poprzedni.



Rys. 8.



Rys. 9.

Na podstawie przeprowadzonej w ten sposób dyskusji uzyskanych równań, można ustalić następujące zasady:

Wszystkie wyparki, pracujące przy zachowaniu ustalonej samoczynnej cyrkulacji, dzielą się na dwie grupy:

1 grupa: cyrkulacja ustalona ma miejsce, gdy stosunek b, wysokości słupów cieczy i mieszaniny cieczy i pary (prąd wstę-

pujący) ma wartość wyższą od pewnej minimalnej wartości, która jest ściśle określona dla każdego aparatu i każdego płynu odparowującego. Im stosunek ten jest wyższy, tym wyższa jest średnia szybkość cyrkulującej mieszaniny cieczy i pary, co pociąga za sobą lepsze warunki pracy wyparki.

2 grupa: cyrkulacja ustalona jest możliwa w aparatach tej grupy, gdy wartość stosunku b jest mniejsza od pewnego maksimum ściśle określonego dla danego typu aparatu i rodzaju cieczy odparowywanej.

Przy osiągnięciu tej wartości przez stosunek b, szybkość średnia cyrkulacji ma swą największą wartość i wyparka pracuje w warunkach najkorzystniejszych.

RÉSUMÉ

L'auteur présente les résultats du calcul de la vitesse moyenne de circulation des liquides dans les évaporateurs, basé sur des considérations théoriques. Ce calcul permet d'établir des formules donnant la possibilité de projeter des installations industrielles pour préconcentrer les solutions par évaporation.

INŻ. ANTONI ZIELIŃSKI
Fabryka „Rokita", Brzeg Dolny.

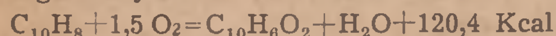
Sposób prowadzenia badań laboratoryjnych nad kontaktowym utlenianiem węglowodorów w fazie gazowej

Méthode de laboratoire d'étude de l'oxydation catalytique des hydrocarbures en phase gazeuse.

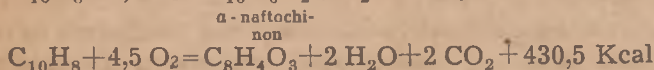
W pracy niniejszej podaję kilka obserwacji i praktycznych rozwiązań problemów badawczych w skali laboratoryjnej związanych z katalitycznym utlenianiem węglowodorów w fazie gazowej.

Badania prowadzone przeze mnie miały na celu skontrolowanie optymalnych warunków kontaktowego utleniania naftalenu na bezwodnik ftalowy i innych węglowodorów aromatycznych na odpowiednie wartościowe pochodne. Sam problem nie jest nowy. Od pierwszego patentu Alfreda W o h l a z 1916 roku (DRP. 379,882) ogłoszono na ten temat długi szereg prac i patentów. Przy końcu niniejszej pracy podano wykaz literatury zebranej do końca 1938 roku; niestety wojna przeszkodziła kontynuowaniu tej pracy. Dla badacza jednak, nie mającego w tej dziedzinie rutyny, same opisy nie są wystarczające dla dostatecznego opanowania reakcji.

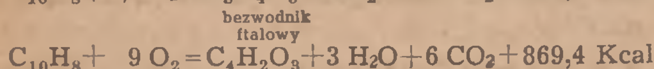
Reakcje będące przedmiotem badań są dość trudne do prawidłowego przeprowadzenia. Rozpatrując bowiem przykładowo następujący szereg reakcji:



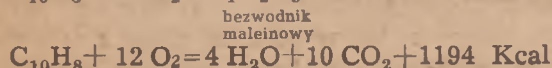
$C_{10}H_8 + 1{,}5\ O_2 = C_{10}H_6O_2 + H_2O + 120{,}4$ Kcal
(α-naftochinon)



$C_{10}H_8 + 4{,}5\ O_2 = C_8H_4O_3 + 2\ H_2O + 2\ CO_2 + 430{,}5$ Kcal
(bezwodnik ftalowy)



$C_{10}H_8 + 9\ O_2 = C_4H_2O_3 + 3\ H_2O + 6\ CO_2 + 869{,}4$ Kcal
(bezwodnik maleinowy)



$C_{10}H_8 + 12\ O_2 = 4\ H_2O + 10\ CO_2 + 1194$ Kcal

widzimy, że wszystkie możliwe reakcje są bardzo silnie egzotermiczne. Przytem podwyższenie temperatury powoduje przesunięcie reakcji ku dalszym stopniom utlenienia. Widać stąd, że nieumiejętna praca łatwo może spowodować utratę panowania nad reakcją, bo nadmiar wydzielonego ciepła pogarsza sytuację.

Stosowane bywają następujące sposoby umożliwiające opanowanie reakcji:

1) usuwanie ciepła reakcji poza przestrzenie kontaktowe w celu przeprowadzenia reakcji możliwie izotermicznie w przepisanej temperaturze;

2) wprowadzenie gazów rozcieńczających do mieszanki reakcyjnej celem odebrania przez te gazy części ciepła reakcji;

3) dobór odpowiedniego kontaktu, nie przyśpieszającego reakcji w niepożądanych kierunkach.

W skali laboratoryjnej przeprowadzenie reakcji izotermicznie połączone jest raczej z dostarczeniem odpowiedniej ilości ciepła, niż z jego odbiorem, bo straty na stosunkowo dużej powierzchni stygnięcia przewyższają przychód ciepła z reakcji. Sprawa sprowadzała się więc do ułatwienia właściwej regulacji dopływu uzupełniającego ciepła zzewnątrz (najpraktyczniej z grzejki elektrycznej). Wpływ gazów rozcieńczających był przedmiotem szeregu prób badawczych.

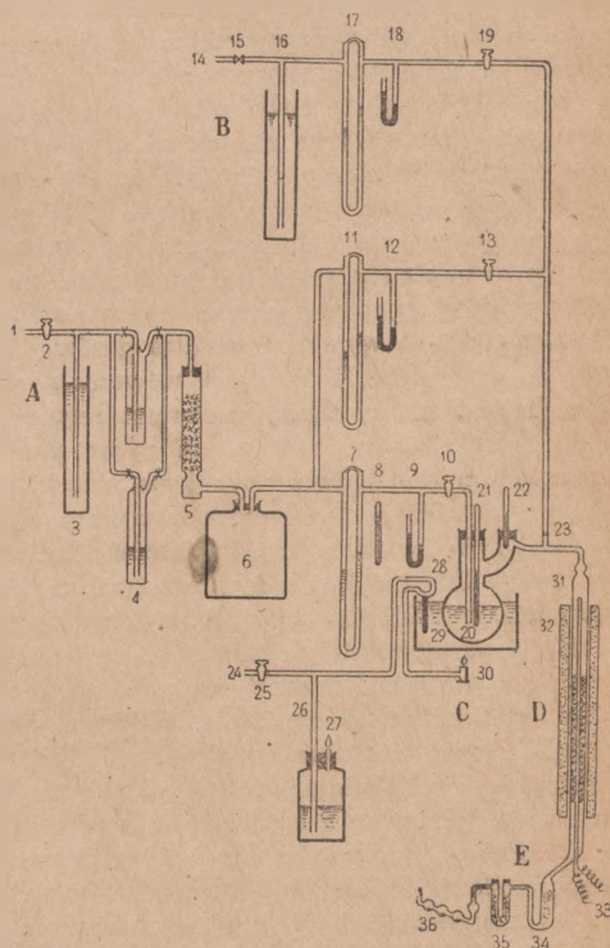
Najcięższym problemem był dobór właściwego składu kontaktu. Opublikowana literatura teoretyczna w tej dziedzinie jest ogromnie skąpa. Dzieła wydane przed wojną ograniczają się do zarejestrowania, że pewne pierwiastki są właściwymi katalizotorami, inne są t. zw. „stabilizatorami", czyli mają powodować selektywne zatrucia kontaktu przeciw niepożądanym reakcjom, wreszcie inne są t. zw. „bodźcami stabilizacji", mającymi ową stabilizację uczulać. Wspomniana niżej monografia Marka i Hahna nie podaje własności poszczególnych stabilizatorów, ani bodźców stabilizacji, ani też proporcji liczbowych między ilościami składników kontaktu. Opisy patentowe celowo zaciemniają sprawę, wymieniając prawie całą tablicę Mendelejewa i nadomiar podając poszczególne pierwiastki w różnych rolach. Dodajmy do tego rozmaitość podłoża i sposobów przygotowania kontaktu, a będziemy mieli obraz gąszczu kombinacji, przez jaki przyjdzie się przedzierać. Przytem każdy, nawet najlepszy kontakt pracuje najwydajniej w pewnych tylko granicach temperatur, wysokości warstwy, obciążenia kontaktu reagentami i każdemu kontaktowi szkodzą przejściowo lub trwale pewne niekorzystne warunki, które dla oszczędzania kontaktu trzeba także zbadać i poznać.

W tej sytuacji zbudowanie praktycznej aparatury doświadczalnej pozwalającej na łatwą i dowolną zmianę poszczególnych parametrów reakcji i możliwie ścisłe oznaczenie ilości wprowadzonych surowców i odebranych produktów jest niezmiernie ważne. Tymczasem jedyny obszerniejszy opublikowany przed wojną opis serii doświadczeń (Sensemann i Nelson) podaje dość prymitywne początki prac badawczych nad kontaktowym utlenianiem antracenu, a jednocześnie nasuwa podejrzenie, że autorzy zataili niektóre szczegóły doświadczeń i prawdziwą konstrukcję aparatury. Opisy zaś aparatury laboratoryjnej podane w monografii Marka i Hahna dotyczyły aparatury z łaźniami amalgamatowymi, których w pracy w tej skali laboratoryjnej starałem się unikać zarówno ze względu na koszt. jak i na niebezpieczeństwo. Łaźnie amalgamatowe miałem zamiar zastosować dopiero w skali półtechnicznej. Tym jednak pracom przeszkodziła wojna.

Konstrukcja aparatury.

Potrzebna aparatura (p. rys. 1) składa się z następujących elementów zasadniczych: A — dopływ powietrza, B — ewentualny dopływ innego gazu rozcieńczającego, C — dopływ węglowodoru (surowca), D — przestrzeń reakcyjna, E — odbieralniki.

A) Powietrze pobierano z instalacji powietrza sprężonego, zasilanej sprężarką elektryczną (gazomierze laboratoryjne mają za małą pojemność). Ponieważ ciśnienie w sieci wahało się w granicach od 2—4 atm., a zawory redukcyjne nie dają możności uregulowania dostatecznie jednostajne-



Rys. 1. Schemat aparatury A. Dopływ powietrza: 1 przewód od sprężarki, 2 pierwszy kurek regulujący, 3 manostat wodny, 4 płuczki z roztworem KOH, 5 wieża z chlorkiem wapnia, 6 zbiornik wyrównawczy, 7 fleometr do powietrza pierwotnego, 8 termometr zewnętrzny, 9 manometr różnicowy, 10 kurek regulacyjny do powietrza pierwotnego, 11 fleometr do powietrza wtórnego, 12 manometr różnicowy, 13 kurek regulacyjny do powietrza wtórnego.

B — Dopływ azotu: 14 przewód od butli z azotem, 15 zawór redukcyjny, 16 manostat wodny, 17 fleometr do azotu, 18 manometr różnicowy, 19 kurek regulacyjny do azotu.

C — Dopływ węglowodoru: 20 naczynie karburatora, 21 termometr do mierzenia temperatury karburacji, 22 termometr do mierzenia temperatury przegrzewania, 23 rurka włoskowata, 24 dopływ gazu świetlnego, 25 kurek gazowy, 26 manostat wodny, 27 palnik do spalania nadmiaru gazu, 28 termoregulator przepływu gazu, 29 łaźnia glicerynowa, 30 palnik gazowy do grzania łaźni.

D — Przestrzeń reakcyjna: 31 rura reakcyjna, 32 grzejnik elektryczny, 33 termopara.

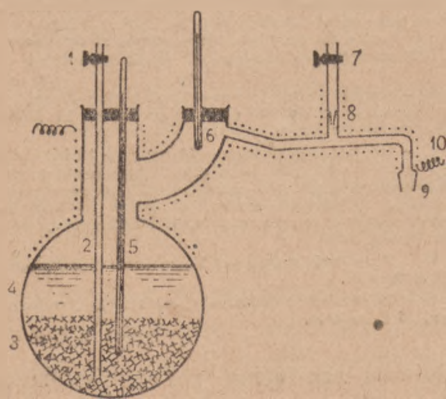
E — Odbieralnik: 34 odbieralnik właściwy, 35 rurka U z chlorkiem wapniowym, 36 kaliaparat.

go przepływu powietrza, przeto zastosowano dwa zawory, pomiędzy którymi wstawiono manostat wodny. Pierwszy zawór regulował ciśnienie zgrubsza, nadmiar powietrza wypływał przez dolny wylot rurki manostatu, a ostateczną regulację prowadzono drugim zaworem, umieszczonym tuż przy aparacie kontaktowym. W praktyce laboratoryjnej zamiast pierwszego zaworu wystarczał zwykły kurek gazowy, zamiast zaś drugiego dobry

kurek szklany lub ściskacz śrubowy na rurce gumowej. Między kurkami regulującymi wstawiona była 10-cio litrowa butla szklana, służąca jako zbiornik buforowy, osłabiający drobne pulsowanie ciśnienia (np. przy odrywaniu się pęcherzyków powietrza u dolnego wylotu rurki manostatycznej). Ilość przepływającego powietrza mierzono fleometrem szklanym wypełnionym olejem parafinowym. Za fleometrem umieszczony był manometr różnicowy rtęciowy oraz termometr dla oznaczania rzeczywistego ciśnienia i temperatury powietrza wychodzącego z fleometru. Oczywiście fleometr był cechowany w warunkach zbliżonych do warunków pracy doświadczalnej. Szybkość przepływu powietrza regulował ostatecznie kurek szklany umieszczony za manometrem różnicowym. Jeżeli miała być wykonana analiza gazów odlotowych (oznaczanie H_2O i CO_2), wówczas powietrze przechodziło pomiędzy zaworami regulacyjnymi a zbiornikiem buforowym przez płuczki z roztworem KOH (dwie równoległe płuczki dające się niezależnie wymieniać) oraz przez wieżę z $CaCl_2$. W większości doświadczeń zarówno oznaczanie CO_2 i H_2O, i związane z tym płukanie powietrza w KOH i suszenie go, było zbyteczne.

B) W pewnej ilości doświadczeń rozcieńczano powietrze azotem. Ponieważ azot był pobierany z butli stalowej i wahania ciśnienia były znacznie mniejsze, przeto można było opuścić zbiornik buforowy, pozostawiając resztę przebiegu bez zmiany w porównaniu z przebiegiem powietrza.

C) Dopływ węglowodoru w dużych aparatach reguluje się najczęściej w ten sposób, że określoną ilość na godzinę ciekłej substancji wkrapla się na parownicę, na której przez odpowiednią regulację podgrzewania utrzymuje się stały poziom



Rys. 2. **Odparowanie naftalenu w strumieniu powietrza**: 1 kurek regulujący przepływ powietrza, 2 bełkotka, 3 perełki szklane lub pierścienie Raschiga, 4 ciekły naftalen, 5 termometr do mierzenia temperatury naftalenu, 6 termometr do mierzenia temperatury przegrzania, 7 kurek regulujący przepływ dodatkowego powietrza lub gazu rozcieńczającego, 8 rurka włoskowata, 9 szlifowana końcówka wylotowa, 10 drut oporowy ogrzewający ścianki.

cieczy. Małe ilości zużywanego węglowodoru w skali laboratoryjnej uniemożliwiają zastosowanie tej metody. Trzeba było użyć metody nasycenia powietrza oparami. Przy wiadomej ilości przepływającego powietrza i przy wiadomej w danej temperaturze prężności pary, da się łatwo obliczyć ilość pobranego węglowodoru.

Do tego celu zastosowano kolbę (p. rys. 2) ze szkła Sibor lub Pyrex typu Claisena (z podwójną szyjką), o pojemności 250 cm³, Kolbka była zanurzona w łaźni glicerynowej, ogrzewanej małym palnikiem gazowym. Dopływ gazu do palnika był regulowany termoregulatorem rtęciowym, co dawało dobre wyniki pod warunkiem zapewnienia stałości ciśnienia gazu świetlnego. Ciśnienie gazu było regulowane także przez manostat wodny, oczywiście zamknięty, przyczem nadmiar gazu spalał się w osobnym palniku.

Temperaturę łaźni można regulować także automatem elektrycznym przy zastosowaniu grzejki elektrycznej, zanurzonej w oleju zamiast w glicerynie. Olej jednak utrudnia obserwację wnętrza kolby, a przypalony wydziela przykro pachnące opary.

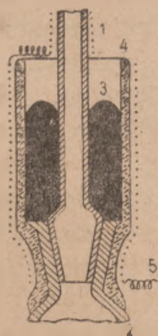
Kolbka była wypełniona do ¾ objętości naftalenem, a do połowy kulkami szklanymi. Jeszcze lepsze byłyby drobne pierścienie Raschiga. Przez prostą szyjkę kolbki wprowadzona była rurka otwarta u dołu, działająca jako bełkotka, oraz termometr do mierzenia temperatury naftalenu. Aby naftalen odparowany w strumieniu powietrza nie skraplał się na ściankach i szyjce kolbki były te ostatnie ponad powierzchnią łaźni owinięte drutem chromonikielinowym o średnicy 0,3 mm. Drut ten był nawinięty na gołym szkle dla ułatwienia obserwacji wnętrza kolby. Dla uniknięcia obsuwania się drutu był podłożony podeń sznurek azbestowy napojony szkłem wodnym. W ten sposób po puszczeniu prądu przez drut grzejnika otrzymywano ponad powierzchnią cieczy temperaturę wyższą, dzięki czemu opary naftalenu przegrzewały się i nie skraplały na ściankach. W bocznej szyjce kolby był umieszczony termometr, mierzący temperaturę przegrzania. Do tejże bocznej szyjki była wlutowana rurka odpływowa, prowadząca powietrze z oparami do rury reakcyjnej.

Ponieważ niezależne wzajemnie regulowanie dopływu par naftalenu i dopływu powietrza jest niezmiernie ważne dla prawidłowego przebiegu doświadczeń, przeto zastosowano dodatkowy dopływ powietrza przez drugi równoległy fleometr. Powietrze wprowadzono poniżej końca rurki odprowadzącej opary z kolbki. Aby uniknąć możliwości dyfuzji oparów do odgałęzienia, wlutowano tam dość grubą rurkę włoskowatą, która dyfuzję tę uniemożliwiała.

W doświadczeniach ze znacznie trudniej topliwym antracenem nie dał się zastosować wyżej

opisany karburator. Użyto karburatora zbudowanego z koncentrycznych rur żelaznych, przyczem powietrze wprowadzano środkiem, a zewnętrzne rury służyły jako kolejne bełkotki. Całość była zanurzona w łaźni metalowej (stop Sn i Pb), grzanej z zewnątrz elektrycznie. Antracen co kilka dni trzeba było całkowicie zmieniać, bo ulegał rozkładowi.

D) Kontakt był umieszczony w rurze szklanej średnicy 18 mm (szkło „Sibor"). Rurę ustawiono pionowo, stosując przelot gazów od góry ku dołowi; przy poziomym ułożeniu rury kontakt osypuje się, a gazy przepływają raczej nad kontaktem niż przezeń. Środkiem od dołu była wlutowana rurka szklana średnicy 6 mm, jako kanał do wprowadzenia termopary. Połączenie wylotu karburatora z wlotem do rury reakcyjnej było doszlifowane. Dokoła szlifu (p. rys. 3) znajdował się wyklejony z azbestu kieliszek, napełniony ciekłym stopem Wooda, służącym za dodatkowe uszczelnienie; kieliszek był otoczony grzejką z drutu chromo-nikielinowego. Przy łączeniu żelaznej końcówki odpływu z karburatora antracenowego była ta końcówka owinięta przekładką azbestową, zaś zamiast stopu Wooda zastosowano stop Pb i Sn. Połączenie wylotowe rury reakcyjnej (p. rys. 4) z odbieralnikiem było również doszlifowane. Szlif zewnętrzny, podobnie zresztą jak wszystkie odkryte części rury i przewodów, był owinięty grzejką z drutu chromonikielinowego na azbeście, klejonym szkłem wodnym.



Rys. 3. **Uszczelnienie wlotu do rury reakcyjnej**: 1 końcówka wylotowa karburatora, 2 końcówka wlotowa rury reakcyjnej, 3 ciekły stop Wooda, 4 kieliszek wyklejony z asbestu, 5 drut oporowy ogrzewający ścianki.

Rys 4. **Rura reakcyjna**: 1 końcówka wlotowa, 2 pierwsza warstwa kontaktu, 3 przegradzająca warstwa pumeksu, 4 druga warstwa kontaktu, 5 gwiazdka szklana jako podpora warstwy kontaktowej, 6 rurka do termopary, 7 końcówka wylotowa.

Przytem przy połączeniu wylotowym stosowano dwie odmiany, zależnie od przerabianego surowca. I tak przy utlenianiu naftalenu rurka do termopary była prosta i koncentryczna (dla ułatwienia szybkich pomiarów temperatury w różnych częściach przestrzeni reakcyjnej), zaś szlif wylotowy założono na odgałęzieniu. Natomiast przy utlenianiu antracenu szlif wylotowy był osadzony prosto i koncentrycznie (przez co był znacznie silniejszy), zaś rurka do termopary była wygięta odpowiednio i miała wylot z boku.

Na rurce do termopary we wnętrzu rury reakcyjnej była nalutowana na odpowiedniej wysokości szklana gwiazdka, służąca za podstawę do ułożenia kontaktu. Jeżeli kontakt miał być układany w kilku warstwach, wówczas wolne przestrzenie między warstwami wypełniano ziarnistym pumeksem, starannie wytrawionym kwasem solnym dla usunięcia żelaza i innych kationów.

Temperaturę mierzono termoparą, której jeden przewód był osłonięty połamaną cieniutką rurką z masy „Pythagoras". Termopara dawała się przesuwać wzdłuż rury i pozwalała na pomiar temperatury z dokładnością około 2° C, co prawie 1/2 cm.

Rura reakcyjna była wsunięta do wnętrza grzejnika elektrycznego, nawiniętego na rurze żelaznej odpowiedniej średnicy w izolacji azbestowej. Zależnie od potrzeby grzejnik bywał dzielony na sektory, w których przepływ prądu regulowano przy pomocy osobnych opornic. Reakcja jest bowiem wprawdzie egzotermiczna, ale jak już wspomniano, straty ciepła na powierzchni rury są większe niż przypływ ciepła z reakcji i wymagają uzupełnienia.

E) Najpraktyczniejszym odbieralnikiem do bezwodnika ftalowego okazała się rurka „U" o pierwszym ramieniu szerokości 25 mm połączonym na szlif z rurą reakcyjną, drugim o średnicy 5 mm, połączonym ewentualnie z „U" rurką napełnioną $CaCl_2$ i z kaliaparatem. Całość była pogrążona do połowy w zlewce z zimną wodą, która jednocześnie chłodzi odbieralnik i podtrzymuje go na zasadzie prawa Archimedesa. W szerszym ramieniu rurki wkładano blisko szlifu rzadką przesłonkę z waty szklanej, która ułatwiała osadzanie się pierwszych kryształów bezwodnika ftalowego.

Do antrachinonu stosowano „U" rurkę o drugim ramieniu, średnicy 35 mm. W tym szerszym ramieniu umieszczano u góry filtr z waty aptecznej. Subtelny pył antrachinonu zatrzymywał się na wacie, a w miarę gromadzenia się, opadał na dno odbieralnika, tak że nie tamował przepływu gazów.

Sposób prowadzenia reakcji.

Na wydajność pożądanego produktu w reakcji kontaktowej składają się następujące czynniki:

I — 1. skład chemiczny katalizatora,
2. rodzaj podłoża,
3. sposób przyrządzania kontaktu,

II — 1. obciążenie kontaktu węglowodorem (w gramach na litr kontaktu i godzinę),
2. skład mieszanki gazowej,
3. szybkość przepływu mieszanki,
4. czas zetknięcia się mieszanki z kontaktem,

III — 1. ilość i grubość warstw kontaktu,
2. temperatura kontaktu,
3. rozkład temperatur na różnych poziomach warstwy kontaktowej.

Niektóre z tych czynników, zwłaszcza w grupie II zazębiają się wzajemnie, niemniej jednak muszą być rozpatrywane i dyskutowane osobno.

I) Stan prac nie upoważnia do sprawozdania w dziedzinie wpływu składu, podłoża i sposobu przyrządzania kontaktu. Ponieważ jednak udało się przyrządzić kontakt dający ponad 90% wydajności teoretycznej przy zręcznym prowadzeniu reakcji utleniania naftalenu, można pozwolić sobie na śmielsze uogólnienie sprawozdawcze w dziedzinie operowanja parametrami II i III grupy.

II) Regulację ilości wprowadzonego weglowodoru prowadzono przez ustalenie określonej temperatury nasycenia powietrza oparami i przez regulację ilości przepływającego przez karburator powietrza. Stosując do obliczania ilości naftalenu tablice O. A. Nelsona i C. E. Sensemanna z 1922 roku uzupełnione przez interpolację, otrzymywano przy pomiarze kontrolnym stopień nasycenia powietrza parami naftalenu stale nieco ponad 1, przytem przy większych przepływach odchylenie przesuwało się ku dołowi. Prawdopodobnie było to spowodowane wpływem ścianek karburatora, które ponad powierzchnią ciekłego naftalenu posiadały temperaturę wyższą. Uwzględniając jednak w obliczeniach oznaczoną poprawkę (różną dla różnych przepływów) otrzymywano wyniki bardzo bliskie prawdy. Tak przyrządzona mieszanka była jednak z reguły zbyt bogata w naftalen. Normalnie rozcieńczano ją jeszcze powietrzem (przez drugi równoległy fleometr), a w pewnej serii doświadczeń także azotem przez fleometr trzeci.

Przeciążenie kontaktu naftalenem powoduje łatwą utratę panowania nad temperaturą reakcji. Przy utrzymaniu zaś temperatury na właściwym poziomie uzyskuje się produkt z zawartością nieprzereagowanego częściowo naftalenu. Za słabe obciążenie powoduje natomiast niewielki spadek wydajności.

Mieszanka gazowa nie może być oczywiście mniej niż stechiometrycznie zaopatrzona w tlen. Jeżeli jednak przy stosunku stechiometrycznym przez nieostrożność pozwoli się na podniesienie temperatury powyżej dopuszczalnej granicy i węglowodór zapali się przy zbyt skąpej ilości tlenu, to wówczas kontakt może ulec poważnemu uszkodzeniu. Uszkodzenie takie da się usunąć, jeśli natychmiast odciąć dopływ węglowodoru i przepłukać kontakt powietrzem w temperaturze przepisanej dla reakcji. Pewniejsze jest jednak dodawanie do mieszanki takiej ilości powietrza, aby tlenu mogło wystarczyć nawet na ewentualne całkowite spalenie węglowodoru. Przytem nadmiar powietrza jest bardzo dobrym środkiem hamującym niepożądany gwałtowny wzrost temperatury reakcji. Tak samo działa gaz obojętny, ale bez korzyści w stosunku do kontaktu w wypadku zapalenia się mieszanki.

Duża szybkość przepływu mieszanki przez przestrzeń kontaktową (oczywiście przy zachowaniu optimum obciążenia) jest wyraźnie korzystna, ponieważ sprzyja równemu rozkładowi temperatur wzdłuż warstwy kontaktowej. Z drugiej jednak strony duże szybkości wymagają poważniejszego nadciśnienia przed warstwą kontaktową dla pokonania oporów aerodynamicznych, co jest rzeczą nieco niedogodną.

W granicach dokonanych doświadczeń nie zauważono żadnego wyraźnego wpływu czasu przebywania mieszanki w przestrzeni kontaktowej na wydajność reakcji. Pozwala to przypuszczać, że szybkość reakcji na samym kontakcie jest tak duża, iż w warunkach doświadczenia można nie liczyć się z trudnościami z tej strony.

III) W warunkach doświadczenia grubość warstwy kontaktowej była dyktowana głównie przez rozkład temperatur. Przytem dla utleniania naftalenu najpraktyczniejszy okązał się układ dwu kolejnych warstw po 5 cm przedzielonych czystym pumeksem. Reakcja główna przebiegała wówczas na pierwszej warstwie, na której termopara wykazywała następujące rozmieszczenie temperatur:

316°	340°	410°	464°	471°	454°	414°
0	1	2	3		4	5 cm

Na drugiej warstwie odbywało się wykańczanie reakcji przy rozkładzie temperatur np.:

441°	438°	425°	414°	406°	
0	1	2	3	4	5 cm

Przytem było charakterystyczne, że w razie ostudzenia warstwy pierwszej, temperatura rosła automatycznie na drugiej warstwie, zaś w razie ponownego dogrzania pierwszej warstwy, opadała temperatura drugiej warstwy. Oczywiście przy zastosowaniu łaźni amalgamatowej jako wymiennika ciepła, rozkład temperatur byłby równiejszy.

Przy utlenianiu antracenu, wobec mniejszej egzotermiczności reakcji, wystarczała jedna warstwa grubości 10 cm, na której rozkład temperatur układał się np. w sposób uwidoczniony poniżej.

433°	442°	449°	452°	451°	449°	447°	445°	442°	438°	432°
0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10 cm

Podniesienie się temperatury ponad dopuszczalną granicę powoduje zapalenie się węglowodoru połączone z ujemnymi skutkami dla samego kontaktu. Opadnięcie zaś temperatury poniżej potrzebnego minimum zatrzymuje, rzecz prosta, przebieg reakcji.

Praca powyższa jest wyjęta z obszerniejszej pracy na temat katalitycznego utleniania węglowodorów aromatycznych, wykonanej w latach 1937—1939 w Zakładzie Technologii Chemicznej Nieorganicznej Politechniki Warszawskiej. Wojna i okupacja nie pozwoliły na kontynuowanie badań ani na opublikowanie osiągniętych wyników. Publikując zaś te słowa czuję się obowiązany do wyrażenia podziękowania Prof. Dr Józefowi Zawadzkiemu, którego radom i kierownictwu zawdzięczam bardzo wiele.

LITERATURA :

C. N. Hinshelwood, Reaktionskinetik gasformiger Systeme (Leipzig 1928).
T. P. Hilditch, Catalytic processes in applied chemistry (London 1929).
R. Kremann, Anwendung physikalisch-chemischer Theorien (Halle 1932).
L. F. Marek and D. A. Hahn, Catalytic oxidation of organic compounds in the vapor phase (New York 1932).
M. Kroeger, Grenzflachen - Katalyse (Leipzig 1933).
E. B. Maxted, Catalysis and its industrial applications (London 1933).
E. Berl, Chemische Ingenieur-Technik (Berlin 1935).
A. Eucken und M. Jakob, Der Chemie-Ingenieur (Berlin 1938).
M. C. Boswell, Separation and determination of alfa-naphtoquinone, beta-naphtoquinone, phthalonic acid and phthalic acid, J. Am. Chem. Soc. **29**, 230 (1907).
C. R. Downs and C. G. Stupp, Determination of phtalic anhydride in the crude phthalic acid, J. Ind. Eng. Chem. **10**, 596 (1918).
H. F. Lewis, The quantitative estimation of anthraquinone, J. Ind. Eng. Chem. **10**, 425 (1918).
O. A. Nelson and C. Sensemann, Quantitative determination of anthraquinone, J. Ind. Eng. Chem. **14**, 956 (1922).
C. Conover and H. D. Gibbs, Obtaining of phthalic anhydride, J. Ind. Eng. Chem. **14**, 120 (1922).
C. E. Sensemann and O. A. Nelson, Catalytic oxidation of anthracene to antraquinone, J. Ind. Eng. Chem. **15**, 521 (1923).
O. A. Jaeger, Anthracene purification, Chem. Trade J. Chem. Engin. **1930**, **141**.

RÉSUMÉ

Un appareil de laboratoire approprié à l'étude de l'oxydation catalytique des hydrocarbures en phase gazeuse est décrit. Cet appareil a servi à élaborer une méthode d'étude des masses de contact et à définir le caractère de ces masses. Avec une d'elles, en oxydant le naphtalène, on a dépassé 90% de rendement en anhydride phtalique.

INŻ. ANTONI ZIELIŃSKI
Fabryka „Rokita", Brzeg Dolny.

Oznaczenie ilościowe bezwodnika kwasu ftalowego

(Modyfikacja metody C. R. Downs'a i C. G. Stupp'a).

Dosage de l'anhydride phtalique.

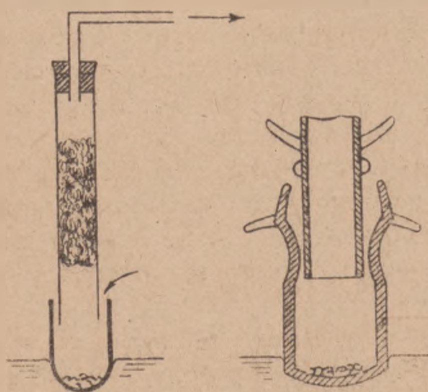
Metoda ilościowego oznaczenia bezwodnika kwasu ftalowego C. R. Downs'a i C. G. Stupp'a *) polega na sublimacji bezwodnika z analizowanej substancji i odmiareczkowaniu sublimatu mianowanym roztworem wodorotlenku sodowego w obecności fenolo-ftaleiny jako wskaźnika. Metoda ta, zupełnie prawidłowa w wypadku analizowania surowego bezwodnika ftalowego, otrzymanego na drodze mokrej (np. przez utlenienie naftalenu kwasem siarkowym w obecności rtęci), zawodzi całkowicie przy analizie surowego produktu z kontaktowego utlenienia naftalenu w fazie gazowej. W tym wypadku bowiem jednocześnie z sublimacją bezwodnika ftalowego następuje sublimacja otrzymanego ubocznie α-naftochinonu, który powoduje przy miareczkowaniu zakłócenia, uniemożliwiające prawidłowe oznaczenie wyniku.

Doświadczenia opisane poniżej pozwoliły na poprawienie metody Downs'a i Stupp'a i oznaczanie prawidłowe bezwodnika ftalowego także w obecności α-naftochinonu.

[1]) C. R. Downs, C. G. Stupp, Ind. Eng. Chem. **10**, 425 (1918).

Przepis Downs'a i Stupp'a:

Przyrząd do analizy (rys. 1) składa się ze szklanej kapsułki, do której wchodzi szklana rurka długości 5½ cala. Górna część rurki jest połączona przez płuczkę wodną z próżnią. W ten sposób powietrze wchodzi do kapsułki przez szparę między ścianką kapsułki a rurką szklaną, dalej przez rurkę do płuczki i dalej do próżni. Szybkość przebiegu powietrza powinna być tak wyregulowana, aby przez płuczkę przechodziły 3 pęcherzyki na sekundę.



Rys. 1. Rys. 2.

Rurkę ładuje się niezbyt ściśle 1,5 g bawełny, wygotowanej 10% ługu sodowym i dobrze przemytej, a następnie wysuszonej. Po załadowaniu rurki bawełną powinien od dołu pozostać wolny odstęp długości ¾ cala.

Do kapsułki odważa się na wadze analitycznej próbkę ok. 0,25 g bezw. ftalowego przeznaczonego do analizy. Po uregulowaniu przebiegu powietrza zanurza się dno kapsułki na głębokość ¼ cala do ogrzanej do 200 — 220° C łaźni ze stopem Rose'go. Dzięki temu już po 45 minutach cała ilość bezwodnika ftalowego przesublimowuje do waty, a w kapsułce pozostają nielotne zanieczyszczenia, które łatwo oznaczyć przez ponowne zważenie kapsułki, po oczyszczeniu jej zzewnątrz ze stopu Rose'go.

Watę przenosi się z rurki do zlewki z 50 cm³ wody destylowanej, dodaje się 45 cm³ mianowanego 0,1-n NaOH i gotuje pod szkiełkiem zegarkowym przez ½ godziny. Gdyby bezwodnik ftalowy przywarł do ścianek rurki, należy wygotować rurkę razem z watą. W tym czasie następuje całkowite rozpuszczenie się bezwodnika ftalowego Należy wówczas dodać szczyptę stałej fenoloftaleiny (nie nadaje się roztwór alkoholowy), dolać z biurety znany nadmiar mianowanego 0,1-n H_2SO_4, gotować jeszcze przez 15 minut i na gorąco odmiareczkować 0,1-n NaOH.

Pierwsza modyfikacja metody poszła w kierunku zamiany bawełny wygotowywanej w 10% NaOH na zwykłą watę opatrunkową w dobrym gatunku. Stwierdziłem bowiem, że najmniejsza niedokładność lub niestaranność przy przemywaniu bawełny powoduje bardzo poważne błędy w późniejszych oznaczeniach. Natomiast spodziewałem się (jak się okazało, słusznie), że wata opatrunkowa będzie materiałem jednolitym i praktycznie prawie obojętnym acidymetrycznie.

a) Dla kontroli wykonano oznaczenie ślepe (bez bezwodnika ftalowego) zagotowując 1,5 g waty opatrunkowej z 80 cm³ wody destylowanej i 20 cm³ mianowanego ługu w ciągu 30 minut, dodając następnie 25 cm³ mianowanego H_2SO_4, a po 15 minutach gotowania miareczkując na gorąco.

Miano H_2SO_4 = 0,09503 n

Miano NaOH = 0,1063 n

$$\frac{0{,}09503}{0{,}1063} = 0{,}8920$$

Wynik z miareczkowania 22,50 cm³ NaOH, z obliczenia 22,30 cm³.

b) Wykonano z użyciem tejże waty analizę chemicznie czystego bezwodnika ftalowego. Użyto 0,1904 g próby bezwodnika ftalowego, oraz 5,00 cm³ H_2SO_4 i 29,10 cm³ NaOH. Wynik: 101 · 7%.

Obie próby nasuwają przypuszczenie, że nieznaczny stosunkowo błąd może powodować wata, reagująca prawdopodobnie z NaOH. Błąd nie jest w warunkach technicznych poważny i może być usunięty prawie całkowicie przez korektę mian. Najprościej uniknąć go przez nastawianie miana NaOH w obecności 1,5 g waty.

Usiłowania wykonania tą metodą oznaczeń bezwodnika ftalowego w surowym produkcie, otrzymanym na drodze kontaktowej w fazie gazowej zawiodły. Produkt taki zawiera często (jak już wspomniano) ślady α-naftochinonu i substancji smolistych. Substancje te przedostają się do waty, a po rozpuszczeniu sublimatu w roztworze NaOH, nadają roztworowi zabarwienie ciemnobrunatne, uniemożliwiające miareczkowanie wobec fenoloftaleiny. Dla ominięcia tej trudności wykonano następne miareczkowania potencjometrycznie aparatem PEHAVI.

Oznaczenia próbne wykonywano na mieszance przyrządzonej z najbrudniejszych odpadków surowego bezwodnika ftalowego otrzymanego na drodze kontaktowej, a więc zawierającego ślady α-naftochinonu obok naftalenu, bezwodnika maleinowego, wilgoci etc. Rzeczywista zawartość bezwodnika ftalowego w materiale wynosiła 22,6%.

c) 0,2490 g próby rozpuszczono w 25 cm³ NaOH, dodano 10,05 cm³ H_2SO_4, gotowano po dodaniu kwasu 10 minut i domiareczkowano potencjometrycznie do 28,40 cm³ NaOH. Wynik wykazał rzekomą zawartość 61,4% bezwodnika ftalowego w mieszance.

d) 0,2764 g próby rozpuszczono w 25 cm³ NaOH, dodano 10,00 cm³ H_2SO_4, gotowano po dodaniu kwasu 10 minut i domiareczkowano potencjometrycznie do 30,80 cm³ NaOH. Wynik: 62,3%.

Oczywiście wszystkie inne warunki analizy zachowano ściśle według oryginalnego przepisu. Wyniki obu prób w granicach dopuszczalnego błędu pozornie zgodne, jednak nie odpowiadają rzeczywistości.

e) 0,3777 g próby rozpuszczono w 40 cm³ NaOH, dodano 15,10 cm³ H_2SO_4, gotowano z kwa-

sem 10 minut i domiareczkowano potencjometrycznie do 45,65 cm^3 NaOH. Wynik: 67 0%, nie daje wyraźnej wskazówki.

f) 0,2389 g próby rozpuszczono w 25 cm^3 NaOH, dodano 10,00 cm^3 H_2SO_4, gotowano z kwasem 20 minut i domiareczkowano potencjometrycznie do 51,0 cm^3 NaOH. Wynik: 144,7%.

g) 0,2511 g próby rozpuszczono w 25 cm^3 NaOH, dodano 10,00 cm^3 H_2SO_4, gotowano z kwasem 60 minut i domiareczkowano potencjometrycznie do 135 cm^3 NaOH. Wynik: 423% wskazuje wyraźnie na szkodliwy wpływ zanieczyszczeń, które rozkładając się przy gotowaniu w środowisku kwaśnym uniemożliwiają przeprowadzenie miareczkowania.

Patent niemiecki Nr 512.230 podaje sposób oczyszczenia surowego bezwodnika ftalowego otrzymanego przez utlenienie katalityczne. Oczyszczenie polega na ogrzaniu surowego bezwodnika z pewnymi związkami nieorganicznymi przez co zanieczyszczenia zmieniają się w związki nielotne, poczem następuje przesublimowanie czystego bezwodnika. Z proponowanych przez ten patent środków kondensujących wybrano chlorek cynawy, ponieważ jest to związek krystaliczny, łatwy do dodawania do próbek, a przy ostrożnej pracy nie powoduje takiego uszkodzenia waty, któreby wpływało na wynik analizy.

Do próbki odważonej w kapsułce, dodawano kryształek ok. 0,01 do 0,02 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$, poczem dalszy proces odbywał się jak poprzednio. Dodatek chlorku cynawego wymaga jedynie zachowania pewnych dodatkowych ostrożności, ponieważ jego utlenienie się jest reakcją silnie egzotermiczną, a mogący powstać $SnCl_4$ jest cieczą, wrzącą w 114° C. Zbyt gwałtowne zanurzenie do gorącej łaźni może spowodować gwałtowne wrzenie w kapsułce, opryskanie waty zawartością, destylację czterochlorku cyny do waty (gdzie powiększy kwasowość sublimatu), a także wypełznięcie ciekłej zawartości po ścianach kapsułki przez szparę powietrzną.

Dla uniknięcia tych wszystkich komplikacji przerobiono kształt kapsułki (rys. 2) w sposób uniemożliwiający wypełzanie zawartości, zwłaszcza przez miejsce o wymiarach włoskowatych, powiększono głębokość kapsułki i wysokość dolnej granicy waty w głównej rurce. Całej zaś kapsułki nie zanurzano nigdy raptownie w łaźni. lecz najpierw w ciągu 10 do 15 minut lekko podgrzewano przez delikatne dotknięcie dnem do powierzchni roztopionego metalu w łaźni. Proces kondensacji zanieczyszczeń zachodził wówczas znacznie spokojniej. Dopiero po odsublimowaniu większości bezwodnika zanurzano kapsułkę do łaźni na normalną głębokość 6 do 7 mm i utrzymywano w tym stanie przez przepisowe 45 minut.

h) Wykonano analizę czystego bezwodnika ftalowego w obecności chlorku cynawego. Odważono 0,1995 g bezwodnika ttalowego i 0,0225 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$.

W wyniku analizy otrzymano 0,0191 g pozostałości, a zużyto 6,00 cm^3 H_2SO_4 i 30,00 cm^3 NaOH.

Wynik: 101,9% zgadza się z wynikiem próby b) (proponowanej korekty miana jeszcze wówczas nie zastosowano) i pozwala przypuszczać, że rozbieżność w stosunku do teorii nie ma swego źródła w obecności chlorku cynawego. Gdyby bowiem kwas solny powstały z rozkładu dodanego chlorku cynawego dostał się do waty wraz z bezwodnikiem ftalowym i został razem z nim zmiareczkowany, to rozbieżność powinnaby wówczas sięgać 7,4%.

i) Analiza mieszanki tej samej co w próbach c) do g). Wzięto 0,2367 g próby i 0,0143 g chlorku cynawego. Zużyto 21,00 cm^3 H_2SO_4 i 25,65 cm^3 NaOH. Wynik: 22,44%.

k) Powtórzenie próby i). Odważono 0,2210 g próby i 0,0176 g chlorku cynawego. Zużyto 18,00 cm^3 H_2SO_4 i 22,75 cm^3 NaOH. Wynik: 22,80%.

l) Analogiczna analiza mieszanki zawierającej 37,00% bezwodnika ftalowego, dała następujące rezultaty. Na 0,2286 g próby i 0,0242 g chlorku cynawego, zużyto 18,00 cm^3 H_2SO_4 i 26.85 cm^3 NaOH. Wynik: 37,13%.

Trzy ostatnie wyniki, zgodne z rzeczywistością w granicach dopuszczalnego błędu doświadczenia. potwierdzają prawidłowość metody.

Użycie aparatu potencjometrycznego PEHAVI okazało się zupełnie zbędne. Można było powrócić do pierwotnego sposobu miareczkowania wobec fenoloftaleiny (ale zawsze bez śladów alkoholu).

Doświadczenia były wykonane w 1937 roku w Zakładzie Technologii Chemicznej Nieorganicznej Politechniki Warszawskiej. Opublikowaniu wyników przeszkodziła wojna i okupacja.

Na zakończenie pragnę podziękować kierownikowi Zakładu, Prof. Dr Józefowi Zawadzkiemu, za pomoc i świetne wskazówki z jakich w pracy tej korzystałem.

RÉSUME

La methode de dosage volumetrique de l'anhydride phtalique d'apres Downs et Strupp a été modifié par l'auteur, qui propose: 1) l'emploi de l'ouate hygroscopique ordinaire, 2) une altération de la forme de l'appareil de réaction, 3) une addition de chlorure d'étain pour éliminer la naphtoquinone α, ainsi que les impuretés contenues dans l'anhydride brut obtenu par oxydation catalytique du naphtalène en phase gazeuse.

PRZEGLĄD LITERATURY

Chemia ogólna i fizyczna.

Niemieckie badania nad energią atomową w czasie wojny.

W czasopiśmie Chemical and Engineering News w nr 37 (15. IX. 1947) ukazał się przedruk artykułu znanego niemieckiego fizyka, laureata Nobla, Wernera Heisenberga, o przebiegu prac nad wyzyskaniem energii atomowej.

Po odkryciu przez Hahna rozpadu U^{235} w grudniu 1938 i po stwierdzeniu przez Jolliot'a na wiosnę 1939, że rozpad ten wydziela więcej neutronów niż zużywa, rozwinęły się dyskusje w świecie naukowym na temat wyzyskania reakcji łańcuchowej. W Stanach Zjednoczonych pierwsze dyskusje między grupą uczonych a ministerstwem marynarki odbyły się już w marcu 1939. Wiadomość o tym dotarła do Niemiec z początkiem wojny i to skłoniło władze wojskowe do zorganizowania grupy najwybitniejszych uczonych niemieckich do pracy nad zagadnieniem energii atomowej. Praca prowadzona miała być przez Kaiser Wilhelm Institut für Physik w Berlinie, który został przejęty przez władze wojskowe. Podobnie jak w Ameryce dwa zasadnicze kierunki badań zostały wybrane: rozdzielanie izotopów uranu i budowa urządzenia wydzielającego energię (stosu atomowego). Niemcy spotkali się w swej pracy z niepowodzeniami. I tak rozdzielanie izotopów uranu metodą dyfuzji termicznej nie udało się. Pozatem w poszukiwaniach środka zwalniającego szybkość neutronów doszli do przekonania, że czysty węgiel nie nadaje się do tego celu, podczas gdy stosy amerykańskie były budowane na specjalnie czyszczonym graficie. Jako najlepszy materiał uznana została ciężka woda i urządzenie do jej produkcji istniejące w Norwegii zostało powiększone z 10 — 20 l miesięcznie do blisko 200 l na miesiąc. Niemcy odkryli działanie neutronów na U^{238}, powstawanie izotopu U^{239} i jego dalsze przemiany na pierwiastki transuranowe. Wiedzieli również, że jeden z tych pierwiastków ma podobne właściwości jak U^{235}. Nie umiejąc wydzielać U^{235}, spodziewali się przy pomocy stosu atomowego otrzymać ten rozpadający się pierwiastek.

W lecie 1941 pierwszy stos z U_3O_8 i ciężkiej wody wykazał możliwość samoczynnego wydzielania energii. Po zamianie U_3O_8 na uran metaliczny z początkiem 1942 r., uzyskano całkowitą pewność, że przy odpowiedniej wielkości stos atomowy będzie pracować bez dopływu neutronów z zewnątrz. Dalsze wysiłki skierowane były w kierunku otrzymania odpowiedniej ilości sztab czystego uranu i ciężkiej wody. Równocześnie prowadzono badania i pomiary dla uzyskania danych do budowy stosu. W tym celu zbudowano stos z 500 l ciężkiej wody i prowadzono dalej badania nad przemianą U^{238}. Tempo prac ulega zwolnieniu z powodu pierwszych klęsk i coraz większego wysiłku wojennego. Wielkim ciosem było unieruchomienie fabryki ciężkiej wody przez komandosów brytyjskich z początkiem 1943 i zupełne jej zniszczenie przez nalot w październiku 1943. Pozostał jednak zapas około 2 ton ciężkiej wody. Próby wznowienia produkcji ciężkiej wody w Niemczech w Leuna, szły bardzo powoli i nie dały wyników do końca wojny. W zimie 1943 r. został zbudowany w podziemiach instytutu w Berlinie pierwszy wielki stos atomowy z $1^1/_2$ t ciężkiej wody. Nie działał on jeszcze dobrze i badania nad nim cierpiały z powodu ówczesnych gwałtownych nalotów, w których instytut został trafiony. Stos ewakuowano na zachód do miejscowości Haigerloch, gdzie wykuto w skale piwnicę na ten cel. Ewakuacja trwała bardzo długo i dopiero w lutym 1945 stos ponownie skonstruowano. Okazało się przytem, że do rozwinięcia normalnej aktywności brakuje jeszcze pewnej ilości uranu. Z powodu zamieszania panującego wówczas w Niemczech, nie zdołano sprowadzić brakującego materiału i stos wpadł w tym stanie w ręce Amerykanów 22 kwietnia 1945 r.

Heisenberg podkreśla, że uczeni niemieccy nie projektowali produkcji bomb atomowych. Wynikło to z okoliczności panujących w Niemczech. Z początkiem wojny, sfery kierownicze były tak pewne zwycięstwa, że nie było mowy o podjęciu olbrzymiego wysiłku obliczonego na dłuższy okres czasu, tak jak to zrobiono w Stanach Zjednoczonych. Od r. 1942 podjęcie takiego wysiłku było już niemożliwe, z powodu coraz trudniejszej do opanowania sytuacji na frontach i coraz potężniejszych nalotów. Ze sprawozdania Heisenberga wynika, że pogłoski o wielkich osiągnięciach Niemców były grubo przesadzone. Mieli oni wprawdzie wszystkie podstawowe dane w dziedzinie energii atomowej, ale w wykonaniu praktycznym pozostali daleko w tyle.

(Błasiak)

Przewodnictwo cieplne gazów pod wysokimi ciśnieniami. C. W. Comings i M. F. Nathan, Ind. Eng. Chem. 39, 964 (1947).

Autorzy podają sposób obliczenia przewodnictwa cieplnego pod wysokimi ciśnieniami na podstawie znajomości temperatury krytycznej, ciśnienia krytycznego i przewodnictwa cieplnego w danej temperaturze pod ciśnieniem 1 atmosfery. Metoda polega na zastosowaniu równań wyprowadzonych przez Enshog'a na podstawie teorii kinetycznej gazów.

1) $P + ap^2 = \frac{RT}{M} - p \cdot (1 + bpx).$

2) $n/n_1 = bp\left(\frac{1}{bpx} + 0{,}8 + 0{,}7614\, bpx\right) = bpA$

3) $k/k_1 = bp\left(\frac{1}{bpx} + 1{,}2 + 0{,}7574\, bpx\right) = bpB$

a = stała,
b = objętość cząsteczek,
k = przewodnictwo cieplne pod danym ciśnieniem w danej temperaturze,
k_1 = przewodnictwo cieplne pod ciśnieniem 1 atm i w temperaturze jak k,
M = ciężar cząsteczkowy,
P = ciśnienie w atm,
R = stała gazowa,
T = temperatura,
v = objętość właściwa,
x = współczynnik prawdopodobieństwa zderzenia cząsteczek,
p = gęstość (g/cm³),
n = lepkość pod danym ciśnieniem i temperaturą,
n_1 = lepkość pod ciśnieniem 1 atm i temperaturą jak n.

Pierwsze równanie podaje zależność ciśnienia, temperatury i gęstości, drugie zależność lepkości pod danym ciśnieniem od lepkości przy 1 atm, trzecie podobną za-

leżność dla przewodnictwa cieplnego. Przyjmując, że x jest funkcją tylko gęstości i że a i b są stałymi możemy z pierwszego równania otrzymać następujące:

$$4)\ \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{M} \cdot p \cdot (1 + bpx) \text{ czyli } bpx = \frac{M}{RP}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v - 1$$

Wielkość $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v$ może być wyznaczoną z danych doświadczalnych. Z równania 4) możemy więc obliczyć wielkość iloczynu bpx na podstawie danych doświadczalnych. Znając to, możemy obliczyć wyrazy w nawiasach w równaniach 2) i 3) oznaczone w skrócie jako A i B. Na podstawie pomiarów lepkości możemy z równania 2) obliczyć b:

$$b = \frac{n}{n_1} \cdot \frac{1}{AP}$$

Znając b możemy przewodnictwo cieplne k obliczyć z równania 3):

$$k = k_1 . b . p . B.$$

W ten sposób, z danych doświadczalnych dla niektórych gazów, obliczono wartości k/k_1 w różnych temperaturach i ciśnieniach. Przyjmując jako jednostkę wartości krytyczne ciśnienia i temperatury: P_k i T_k, naniesiono wyniki obliczeń na wykres, w którym na osi odciętych mamy ciśnienie zredukowane P/P_k, na osi rzędnych k/k_1. Wyniki wykreślono w postaci izoterm dla temperatur zredukowanych T/T_k. Przy pomocy tego wykresu możemy znaleść przewodnictwo cieplne k pod każdym ciśnieniem, o ile znamy temperaturę krytyczną, ciśnienie krytyczne i przewodnictwo cieplne danego gazu pod ciśnieniem normalnym.

(Błasiak)

Chemia analityczna.

Strącanie i oddzielenie glinu od kobaltu, chromu, niklu względnie cynku benzoesanem amonowym. A. A., Smales, The Analyst, 72, Nr 850, str. 14 (1947).

Analiza materiałów zawierających Al oraz Co, Cr, Ni względnie Zn według metody klasycznej (drogą elektrolityczną w roztworze kwasu siarkowego albo nadchlorowego na katodzie rtęciowej) wymaga dużo czasu. W pracy niniejszej badano warunki strącania glinu i jego oddzielenie od wymienionych wyżej pierwiastków za pomocą benzoesanu amonowego, którą to metodę używał już Kolthoff, nie określając jednak jednoznacznie warunków strącania. Wskazówki Kolthoffa dopuszczają szerokie wahania pH, przy którym następuje wytrącenie glinu. Dlatego szukano najpierw najodpowiedniejszego pH przy strącaniu benzoesanem amonowym. Używano nastawionego roztworu ałunu amonowego, którego 1 cm^3 zawierał 1 mg Al; glin oznaczono w nim wagowo przez strącenie amoniakiem. Strącano przy pH 2·5, 2, 3·5, 4, 5, 5·5, 6 i 7, mierząc pH aparatem „Marconi-Ekco" z elektrodą szklaną. Wygląd osadów przy różnych wartościach pH był pouczający. Osady wytrącone przy pH 2·5, 3 i 3·5 zmętniały wskutek wykrystalizowania kwasu benzoesowego w czasie sączenia; wytrącane przy pH 4 i 5 były ziarniste i łatwo sączące się, zaś przy pH 5·5, 6 i 7 galaretowate i trudne do sączenia. Waga osadów była równa rzeczywistej zawartości przy pH 4, 5 i 5·5. Więc optimum pH znajduje się w zakresie 3·5 do 5.

Przy analizie bieżącej nie można używać pH-metru z elektrodą szklaną, badano więc możność użycia błękitu bromofenolowego (pH 3 do 3,6) jako wskaźnika. Okazało się, że trzeba więcej buforować w zakresie pH 4.

Ustalono następujące warunki postępowania. Do słabo kwaśnego roztworu (zwykle kwasu solnego) dodać 1 g NH_4Cl, 20 cm^3 10%-owego roztworu octanu amonu, 20 cm^3 10%-owego roztworu benzoesanu amonowego i 2 cm^3 roztworu błękitu bromofenolowego. Ogrzać do 80° C, dodać dostateczną ilość kwasu solnego, aby rozpuścić ewentualnie powstały osad benzoesanu amonowego (kwas benzoesowy, który wydziela się na zimno, jest rozpuszczalny w 80° C) i dodawać powoli z biurety rozcieńczonego amoniaku, wstrząsając do chwili, kiedy zaczyna się zmieniać barwa wskaźnika i wydzielać osad. Teraz roztwór gotować przez 1 do 2 minut, w którym to czasie następuje dalsze wydzielanie się ziarnistego osadu. Zwykle w tym punkcie roztwór staje się znowu zbyt kwaśny, dlatego należy znowu dodawać amoniaku do barwy czerwono-niebieskiej, charakterystycznej dla pH 3,5 do 4. Gotować łagodnie przez 2 do 3 minut i postawić na łaźni wodnej przez 30 minut, aby osad opadł. Sączyć przez sączek Whatmana Nr 40 i przemywać 10 razy gorącym roztworem wodnym zawierającym 10 g benzoesanu amonowego i 20 cm^3 kwasu octowego lodowatego na litr (pH = 3,8).

Skuteczność oddzielenia glinu od wymienionych wyżej pierwiastków za pomocą benzoesanu amonowego sprawdzono na osadach Al_2O_3 otrzymanych z roztworów zawierających te pierwiastki przez oznaczenie polarograficzne zanieczyszczeń w wyprażonym i wyważonym Al_2O_3 po uprzednim jego stopieniu w $KHSO_4$. Stwierdzono, że oddzielenie jest zadawalające przy jednorazowym strąceniu w obecności Co^{II} i Cr^{VI}, a dwukrotne strącenie glinu wystarcza aby oddzielić od wszystkich omówionych wyżej pierwiastków.

(mgr A. J. B.)

Oznaczenie związków rtęci w atmosferze. R. F. Milton i W. D. Duffield, The Analyst, 72, 850, str. 11, (1947).

Sposób pobierania prób z powietrza celem zbadania obecności rtęci zależy od tego, czy rtęć występuje jako para czy w postaci rozpylonej. Liczne metody oznaczania rtęci w atmosferze zestawił M. B. Jacobs (The Analytical Chemistry of Industrial Poisons, Hazards and Solvents, New York, 1944, str. 183). Żadna z nich nie oznacza dokładnie soli rtęci. Jeżeli powietrze prócz par rtęci zawiera jeszcze jej związki, wtedy najlepiej użyć filtru (z bibuły do sączenia), przez który przechodzi powietrze, zanim wejdzie do płuczek absorbujących pary rtęci. Wówczas związki rtęci zatrzymuje filtr zaś płuczki absorbują pary rtęci oraz pary jej związków zatrzymanych na filtrze. Używa się trzech płuczek zawierających po 5 cm^3 roztworu, otrzymanego przez rozpuszczenie 4 cm^3 bromu w 100 cm^3 8%-owego NaOH. Po przepuszczeniu znanej objętości badanego powietrza oznacza się w każdej płuczce oddzielnie oraz na filtrze zawartość rtęci. Zawartość rtęci w płuczkach podaje ilość par rtęci. Roztwory z płuczek przenosi się ilościowo do kolby, zakwasza kwasem solnym i dodaje kroplami 50%-owego wodnego roztworu chlorowodorku hydroksylaminy aż do odbarwienia bromu. Wrzucić do kolby papierek lakmusowy i kroplami dodawać rozc. NaOH do zobojętnienia. Następnie dodać tyle kwasu solnego, aby kwasowość roztworu odpowiadała 0,1-n i oznaczyć rtęć kolorymetrycznie (jak niżej). Filtr zawierający zatrzymane sole rtęci przenieść do małej

zlewki i działać 2 do 5 cm^3 wody królewskiej przez około 10 minut na łaźni wodnej, następnie sączyć przez sączek szklany, albo (po rozcieńczeniu) przez bibułę i przemywać starannie 50 cm^3 wody destylowanej. Dodać 5 cm^3 50%-owego roztworu chlorowodorku hydroksylaminy celem rozłożenia związków azotowych, a następnie zobojętnić starannie, używając najpierw 40%-owego a w końcu 1%-owego NaOH. W końcu zakwasić kwasem solnym (do 0,1 normalnej kwasowości). Uzyskany roztwór wstrząsać kolejno ilościami po 1 cm^3 0,005%-owego roztworu ditizonu (dwufenylotiokarbazonu = $C_{13}H_{12}N_4S$) w chloroformie, aż do zaniku złotego zabarwienia, pochodzącego od ditizonianu rtęci i powstania zabarwienia zielonego. Połączyć ekstrakty chloroformowe, dopełnić je do 15 cm^3 lub innej określonej objętości i przemywać rozcieńczonym amoniakiem (1 : 20), celem usunięcia nadmiaru ditizonu. Następnie usunąć zmętnienie roztworu bezwodnym Na_2SO_4, przesączyć i mierzyć jego absorpcję w absorpcjometrze Spekkera, stosując filtr fioletowy Nr 8. Odczyt porównać z wykresem otrzymanym na podstawie pomiarów z nastawionymi roztworami rtęci, poddanymi również takiej samej ekstrakcji.

(mgr A. J. B.)

Reakcje analityczne zapomocą odczynników organicznych. A. Steigmann. J. Soc. Chem. Ind. 65, 233, (1946); The Analyst 72, nr 850, str. 28, (1947).

1. **Czuły odczynnik na tiosiarczan.** Rozpuścić 0,1 g tioniny (fiolet Lautha), ogrzewając w 50 cm^3 glikolu etylowego lub innego biernego alkoholu. Dodać 1 cm^3 tego roztworu do 50 cm^3 wody i rozcieńczyć do 100 cm^3. Do 3 cm^3 przesączonej przez węgiel a następnie odparowanej wody z przemywania badanej żelatyny lub z innego roztworu badanego dodać 1 cm^3 rozcieńczonego roztworu tioniny. Przeprowadzić próbę ślepą. Do próby właściwej oraz ślepej dodać po 0,4 cm^3 5-n kwasu siarkowego. Postawić obie próby do wrzącej wody na 7 do 8 minut i chłodzić w strumieniu zimnej wody przez 20 minut. Mniej niż 1 : 40.000 tiosiarczanu sodu powoduje zmianę barwy od fioletu do błękitu, większe stężenia powodują częściowe albo całkowite wybielenie. Nowa próba jest mniej czuła, ale bardziej selektywna od reakcji z azydkiem jodu. Jedynie tiokarbamidy przeszkadzają przy stężeniach 50 do 100-krotnie wyższych, powodując natychmiastowe wybielenie bez poprzedniej zmiany barwy.

2) **Specyficzne odczynniki na azotany, guanidynę, mocznik i związki nitrozowe.**

a) Dodać 1 g karbazolu do 100 cm^3 alkoholu izopropylowego a następnie 1,4 g dwumetyloglioksymu i rozpuścić na ciepło. Przy schłodzeniu wypadają kryształy, które przed użyciem odczynnika należy znowu rozpuścić. Do 3 cm^3 stężonego kwasu solnego dodać 0,5 cm^3 1%-owego chlorowodorku argininy lub roztworu węglanu guanidyny albo 1 cm^3 10%-owego roztworu żelatyny (jako źródła argininy) a następnie 0,2 cm^3 odczynnika oraz jedną do kilku kropli roztworu badanego wzgl. wody w próbie ślepej. Ogrzewać przez 20 minut w wrzącej wodzie. Ślady azotanu wywołują żywe zabarwienie niebieskie. Używając zamiast guanidyny małych ilości azotanu można odczynnik ten stosować do wykrywania guanidyny (argininy). Do 3,5 cm^3 stężonego kwasu solnego dodać 1 cm^3 2%-owego roztworu żelatyny, 2 krople 1%-owego roztworu KNO_3 oraz 0,5 cm^3 odczynnika. Gotować przez 12 minut. Rozpuszczając osad z nadmiaru karbazolu w 10 cm^3 alkoholu izopropylowego powodujemy przejście zabarwienia niebieskiego do warstwy wodnej; można to wyzyskać dla kolorymetrycznego oznaczenia azotanu.

b) Do 3 cm^3 stężonego kwasu solnego dodać 0,5 cm^3 0,5%-owego alkoholowego roztworu acetbenzoilu, 0,2 cm^3 10%-owego roztworu mocznika i 1 cm^3 badanego roztworu azotanu. Gotować przez 10 minut. Azotany powodują powstanie trwałego zabarwienia karminowego, nadającego się do oznaczeń kolorymetrycznych. Guanidyny nie przeszkadzają. Reakcja ta jest specyficzna dla pochodnych mocznika (dla cytruliny), jeżeli zamiast mocznika daje się do odczynnika azotanu. Celem wykrycia cytruliny w żelatynie, dodać 2 krople 1%-owego roztworu KNO_3 oraz 0,5 cm^3 0,5%-owego alkoholowego roztworu acetbenzoilu do 3 cm^3 stężonego kwasu solnego a następnie 0,5 cm^3 wody i 1 g sproszkowanej żelatyny. Gotować przez 6 minut. Odczynnika tego nie można stosować do białek zawierających tryptofan oraz cukry lub dających silną reakcję huminową z powodu hydrolizy kwaśnej. Żelatyna wprawdzie daje reakcję huminową, lecz to poważnie nie przeszkadza.

c) Tańsze odczynniki na azotan lub mocznik otrzymuje się przez zastąpienie acetbenzoilu dwumetyloglioksymem lub dwuacetylomonoksymem. Reakcjom na azotan wyżej opisanym nie przeszkadzają ślady azotynu, a czułość tych reakcji jest tego samego rzędu, co reakcje azotanu z fenolami zawierającymi więcej grup hydroksylowych.

Rezorcyna (1%-owy roztwór w stężonym kwasie solnym) jest także odczynnikiem dla połączeń nitrozowych jak np. dla α-nitrozo-β-naftolu i soli nitrozowej R. Dodać 3 cm^3 roztworu rezorcyny do odparowanego roztworu badanego, przenieść do probówki i włożyć do wrzącej wody, poczem powstaje zabarwienie niebiesko-fioletowe; po rozcieńczeniu wodą można eterem wyciągnąć substancje zabarwioną czerwono. Rezorcyna w stężonym kwasie siarkowym reaguje także z niektórymi połączeniami nitrowymi np. p-nitrofenylohydrazyną (lecz nie z 2,4 — dwunitrofenylohydrazyną), dając barwniki sulfonowane, które nie ekstrahują się eterem. Barwniki z reakcji rezorcyny z azotanem lub azotynem są także rozpuszczalne w eterze. Nie można stosować rezorcyny dla żelatyny w reakcji cukru Seliwanowa, gdyż żelatyny techniczne zawsze zawierają ślady azotanów lub azotynów.

3. **Odczynniki na węglowodany (cukier).**

Rozpuścić 80 g mocznika w 200 cm^3 stężonego kwasu solnego (roztwór a) i 0,2 g tryptofanu w 100 cm^3 stężonego, wolnego od metali, kwasu solnego (roztwór b). Używać należy tego odczynnika w stanie świeżym i, jeżeli to nie przeszkadza, w stanie uczulonym przez dodatek 50 mg chlorowodorku cysteiny. Do 0,5 g proszku żelatyny lub do suchej pozostałości odparowanego roztworu węglowodanu wzgl. cukru dodać 3 cm^3 roztworu (a) lub (b). Probówki włożyć do wrzącej wody na 20 względnie 3 minuty, pozwalając napęcznieć żelatynie przez 10 minut w odczynnikach przed ogrzewaniem. Z odczynnikiem (a) powstaje kolor brunatny (melanina), a z odczynnikiem (b) kolor fioletowy, w razie obecności węglowodanu lub cukru. Podano wyniki otrzymane z żelatyną różnego gatunku.

Roztwory węglowodanów wykazywać będą tryptofan. I tak np. roztwór 1 g skrobii ziemniaczanej w 100 cm^3 stężonego kwasu solnego, po ogrzaniu do 70° i schłodzeniu do temperatury pokojowej może być

użyty jako odczynnik na tryptofan (V o i s e n e t' a) (c).

Wrzący kwas jednochlorooctowy jest odczynnikiem na cukry białkowane. Do 2 g kwasu jednochlorooctowego dodać 25 do 100 mg suchego białka i ogrzać do wrzenia (185° C). Ogrzewać przez 5 minut pod chłodnicą zwrotną, dodać 2 cm³ wody i przeprowadzić oznaczenie kolorymetryczne. Hydroksyprolina lub tryptofan kondensują się w wrzącym kwasie jednochlorooctowym z aldehydami, dając zabarwienie brunatne wzgl. fioletowe. Jeżeli niema w badanych białkach tryptofanu lub lub hydroksyproliny dodać 5 do 10 mg jednego z nich przed badaniem na cukier (nie potrzeba tego dodatku przy żelatynach). Próbę tę można zastosować również do wykrywania tryptofanu lub hydroksyproliny jeżeli tylko jeden z tych związków jest obecny. Np. żeby zbadać żelatynę na hydroksyprolinę dodać trzeba 7 mg glukozy i 10 do 20 mg żelatyny w proszku do 2 g kwasu chlorooctowego. Ogrzewać pod chłodnicą zwrotną przy 185° C przez 5 minut, rozcieńczyć 2 cm³ wody i określić zawartość kolorymetrycznie.

4. **Anionowe i kationowe odczynniki zwilżające oraz anionowe i kationowe „żelatyny" jako odczynniki analityczne.**

a) **Odczynnik na ziemie alkaliczne.** Do 100 cm³ roztworu tioniny 1 : 10.000 dodać 2 cm³ roztworu B. D. H. mydła według W a n k l y n' a, używanego do analizy objętościowej i 75 cm³ amoniaku (c. g. 0,880). Do 2 cm³ tego odczynnika dodać 1 kroplę roztworu badanego np. wody wodociągowej. Jeżeli roztwór zawiera jakąś ziemię alkaliczną, następuje zmiana koloru niebiesko-fioletowego na czerwono-fioletowy. Ponieważ amoniak ulatnia się w czasie przechowywania roztworu, więc odczynnik nie powinien być zbyt dawny.

b) **Odczynnik na mydło.** Do 100 cm³ roztworu tioniny (1 : 10.000) dodać 75 cm³ amoniaku (c. g. 0,880). Ślady mydła, tłuszczu lub kwasów tłuszczowych zmieniają barwę czerwono-fioletową odczynnika na niebiesko-fioletową.

c) **Odczynnik na „kwas metalu".** Do 100 cm³ roztworu tropeoliny 00 lub błękitu tymolowego (1 : 5.000) dodać 2 cm³ 2%-owego roztworu sapaminy KW (200%-owej) a następnie 200 cm³ 0,5-n kwasu solnego, rozcieńczonego 100 cm³ wody destylowanej. Ślady wolframianu sodu lub soli innych kwasów metali powodują zmianę barwy z żółtej na czerwoną. Można zamiast sapaminy używać bromku cetylotrójmetyloamonu.

d) **Przyrządzanie „żelatyny" kationowej jako odczynnika adsorbującego kobalt.**

Wmieszać 30 g proszku żelatyny wysuszonego na powietrzu, praktycznie wolnego od metali, do 85 cm³ bezwodnika octowego; podnieść temperaturę w ciągu 20 minut do 125° przy ciągłym mieszaniu i dodać 150 cm³ wody. Zebrać acetylowaną żelatynę na lejku Buchnera, przemyć kilkakrotnię wodą i wysuszyć. Do 100 cm³ 0,1%-owego roztworu soli nitrozowej R dodać 7 g kationowej żelatyny acetylowanej oraz 0,3 cm³ 5-n kwasu octowego. Ogrzewać do 50° mieszając od czasu do czasu. Po 2 godzinach zebrać zabarwiony proszek żelatyny na lejku Buchnera, przemyć wodą i wysuszyć. Nadaje się jako czuły odczynnik adsorbujący kobalt w gorącym lub wrzącym badanym roztworze (S c h m i d t: The Chemistry of the Amino Acids and Proteins Springfield and Baltimore, (1944), 720 — 778).

e) **Przyrządzenie żelatyny anionowej dla adsorbcji barwników zasadowych i amin (kompleksy kationowe), srebra, miedzi, niklu, kobaltu, kadmu i cynku z roztworów amoniakalnych.**

Wymieszać 30 g proszku żelatyny z mieszaniną 10 cm³ 40%-owego formaldehydu i 50 cm³ alkoholu izopropylowego. Ogrzewać do 80° i utrzymać w tej temperaturze przez 15 minut. Zdekantować nadmiar roztworu. Dodać 100 cm³ wody do garbowanego proszku żelatyny i zebrać go na lejku Buchnera. Przemywać kilkakrotnie wodą, potem rozcieńczonym amoniakiem (1 : 9). Znowu przemywać, sączyć i suszyć.

Przykład adsorbcji metalu. Dodać 3 cm³ roztworu (1 : 200.000) azotanu kobaltowego, 20 mg anionowego proszku żelatyny i 2 krople 5-n amoniaku. Ogrzać i wstrząsnąć, odwirować, przemyć i znowu odwirować. Następnie dodać 2 krople 0,5%-owego roztworu chlorku s-benzylotiuroniowego i 2 cm³ wody do odwirowanego proszku żelatyny zaprawionej kobaltem. Ogrzewać, dodać 2 krople 5-n amoniaku i znowu ogrzewać celem wytworzenia charakterystycznego dla kobaltu zabarwienia niebieskiego (kolor bzu) na ziarnach żelatyny. Adsorbowany nikiel wykrywa się w podobny sposób. Tak samo postępuje się przy adsorbcji metali wyżej wyliczonych.

(mgr A. J. B.)

Analiza połączeń organicznych selenu. J. D. C u l l o u g h, T. W. C a m p b e l l i N. J. K r i n a l o v i c h, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **18**, 638 (1946); The Analyst. **72**, Nr 850, str. 30 (1947).

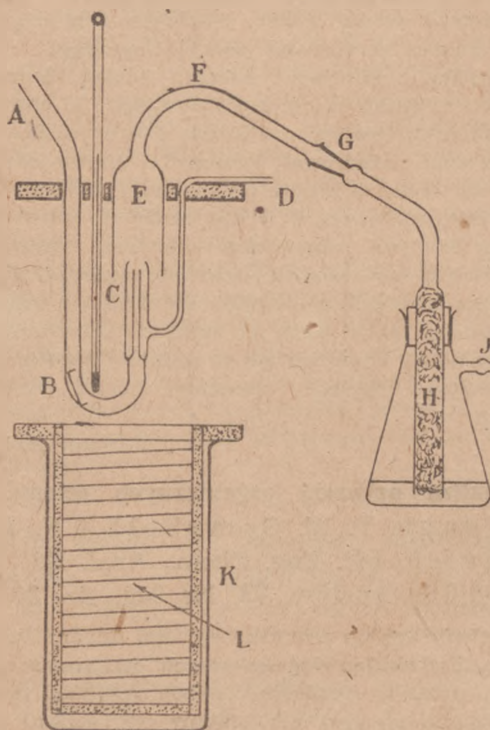
Metody zwykłe używane są albo długie albo niedokładne. Poszukując dogodniejszych otrzymano najlepsze wyniki przez modyfikację metody spalania tlenem na powierzchni żarzącej się platyny (N i e d e r l i N i e d e r l, „Mikrometody organicznej analizy ilościowej" II wyd. str. 208, Nowy Jork, John Wiley and Sons, 1942). Zmodyfikowano metodę van ter M e u l e n'a oznaczania dwutlenku selenu jodometrycznie, aby wykluczyć błędy powstające wskutek obecności kwasu chlorowodorowego albo chloru. Ponieważ metoda ta wymagała dużo czasu i uwagi, więc opracowano nowe a mianowicie: a) spalanie w płomieniu dające wprost zawartość selenu, b) sposoby miareczkowe, podające ciężar równoważny połączenia.

Metoda spalania w płomieniu opiera się na znanej metodzie oznaczenia chlorowców, lecz potrzebny jest płomień tlenowy dla zupełnego utlenienia selenu do jego dwutlenku.

Aparatura (p. rys.) w części ABCD zbudowana jest z rur kwarcowych. Komin i rura absorbcyjna EFGH są ze szkła pyreksowego zaopatrzone szlifem przy G. Część H jest napełniona pyreksową watą szklaną, wolną od tłuszczu. Piec elektryczny L mieści się w pyreksowej zlewce do elektrolizy o wymiarach 10×20 cm, a ciało ogrzewcze stanowi 18 stóp długi drut chromel A średnicy 22 (1 ohm na 1 stopę), owinięty na ramie i zaopatrywany prądem z transformatora dającego się regulować. Potrzeba nieznacznych modyfikacji, aby zastosować aparaturę do płynnych próbek.

Wykonać można analizę próbki o zawartości od 20 do 80 mg selenu w zależności od normalności tiosiarczanu, objętości części wziętej itd. Próbkę wprowadza się do A albo w postaci kłębka albo wprost w małej łódce platynowej, w której naważono próbkę i doprowadza do B. Przez D dopuszcza się wodór z szybkością 200 cm³ na minutę, a spala się go przy C po wypędzeniu pierwotnego powietrza. Dopływ tlenu przez A zwiększa się powoli do 100 cm³ na minutę, co daje stały płomień. Piec i komin nastawia się odpowiednio i wy-

wołuje przez ssanie przy J przepływ powietrza przez komin z szybkością 1 litra na minutę. Potem załącza się prąd do pieca elektrycznego i podnosi go do odpowiedniego stopnia ulatniania się próbki, na co wskazuje zabarwienie niebieskie płomienia w warunkach normalnych bezbarwnego; zjawisko to jest również



wskaźnikiem kompletnego spalenia. Najwięcej SeO_2 osiada przy F, ale znaczna jeszcze jego ilość przechodzi do H. Przy związkach, które rozkładając się utleniają się powoli trzeba spalać ciemną nielotną pozostałość w strumieniu tlenu przy stopniowym podnoszeniu temperatury pieca po uprzednim usunięciu termometru. Często można uniknąć rozkładu przez zastosowanie wyższej temperatury albo szybszego przepływu tlenu. Spalanie jest ukończone po 15 do 45 minutach; wówczas piec obniża się aby całość ostygła, w którym to czasie nadal zasysa się powietrze pompą.

Osad z komina spłukuje się do kolby miarowej na 250 lub 500 cm³. Rurkę H przepłukuje się 4 porcjami wody po 25 cm³, ssąc naprzemian przy G i J; popłuczyny dołącza się do kolby. Kończymy przepłukiwanie gdy ostatnie popłuczyny nie barwią już kwaśnego roztworu KJ i skrobi. Po dopełnieniu kolby do kreski, miareczkuje się określoną część roztworu.

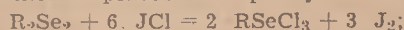
Rozpuszczony tlen wypędza się przez łagodne gotowanie roztworu, następnie chłodzi się roztwór lodem; celem uniemożliwienia ponownego rozpuszczania się powietrza dodaje się do roztworu zestalonego CO_2 albo przepuszcza gazowy CO_2 lub N_2. Ta ostrożność nie jest istotna, lecz wpływa nieco na dokładność wyników. Następnie dodaje się 15 cm³ 2%-owego roztworu skrobi, 10 cm³ 1,5 molarnego KJ i 10 cm³ 6-n H_2SO_4, w podanej kolejności, wstrząsając po każdym dodatku. Potem miareczkuje się tiosiarczanem sodu, aż mętny roztwór stanie się przeźroczysto czerwony, przy czym 1 cm³ 0,05-n $Na_2S_2O_3$ odpowiada 0,9870 mg Se.

Dokładność sprawdzono na 9 starannie oczyszczonych substancjach zawierających Se obok C, H, O oraz N lub Cl.

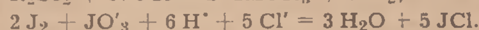
Związki zawierające wiązanie Se z chlorowcami lub tlenem można oznaczyć jodometrycznie, gdyż reagują one ponownie z roztworem KJ dając trójjodek. Miareczkowanie dwuchlorowcopochodnych dwu-arylo-selenu opisał dawniej J. D. Mc Cullough; J. Amer. Chem. Soc. **64**, 2672 (1942).

Postępowanie przy związkach ulegających działaniu redukcyjnemu jodku potasu. Naważa się 0,1 do 0,5 g próbki do 5 cm³ CCl_4, 25 cm³ 0,3-molarnego KJ i 2 cm³ 6-n H_2SO_4 i po starannym wstrząśnięciu miareczkuje nastawionym roztworem $Na_2S_2O_3$ w obecności skrobi, dodanej w pobliżu punktu końcowego. Podano dane dla 11 związków.

Postępowanie przy dwuselenkach arylowych. Można je miareczkować jodometrycznie do punktu końcowego dla JCl, jeżeli się utrzymuje stężenie HCl przy 5° do 5,5° F przy punkcie końcowym. Są możliwie błędy od 0,5 do 1% wskutek reakcji ubocznych. Te złożone reakcje można przedstawić prostymi równaniami:



$$R_2Se_2 + 6 . JCl = 2 \ RSeCl_3 + 3 \ J_2;$$



$$2 J_2 + JO'_3 + 6 H^{\cdot} + 5 Cl' = 3 H_2O + 5 JCl.$$

Roztwór JCl przyrządza się miareczkując 1 cm³ 1,5-molarnego KJ w 50 cm³ 12-molarnego HCl używając 5 cm³ CCl_4 jako wskaźnika. Jeżeli CCl_4 staje się prawie bezbarwny, to dodaje się 25 cm³ 12-n HCl i odważony dwuselenek, a po wstrząsnięciu miareczkuje mieszaninę nastawionym roztworem jodanu potasowego.

(mgr A. J. B.)

Analiza fluorku borowego rozpuszczonego w cieczach organicznych (eterach). S. L. Walters i R. R. Miller, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **18**, 658; (1946); The Analyst. **72**, Nr 850, 32, (1947).

Hydroliza BF_3 daje mieszaninę kwasów borowego, fluorowodorowego i fluoroborowego, co utrudnia oznaczenie. Niektóre metody rozkładu dotychczas podane obejmują stapianie w bombie siarkowej Parr'a, działanie dymiącym kwasem azotowym w zamkniętej rurze lub działanie sodem i ciekłym amoniakiem. Metoda niżej opisana opiera się na reakcji: $NaF + BF_3 = NaBF_4$. Borofluorek sodu nie rozkłada się praktycznie w zakresie od 200 do 300° C i można go używać razem z rozpuszczalnikami o stosunkowo wysokim punkcie wrzenia.

W zamkniętej korkiem kolbie ekstrakcyjnej na 100 cm³ z szeroką szyjką naważyć 5 g bezwodnego NaF. Do zważonego uprzednio naczyńka wagowego (15×40 mm) naważyć około 2 g próbki przenosząc ją za pomocą małej strzykawki injekcyjnej, gdyż związki te są bardzo hygroskopijne. Naczyńko wagowe z substancją umieścić w kolbie ekstrakcyjnej, przyczym w miejsce korka nałożyć chłodnicę zwrotną. Po 30 minutach ogrzewania pod chłodnicą, odparować na gorącej płycie ciecz z kolby, kolbę zamknąć korkiem, studzić i zważyć. Ilość BF_3 w próbce otrzymuje się z przyrostu ciężaru kolby po uprzednim odjęciu ciężaru naczyńka wagowego. Metoda jest niezawodna i dokładna do 0,5% dla BF_3 w eterze dwuetylowym lub w mieszaninie eteru butylowego i etylowego.

(mgr A. J. B.)

Specyficzność reakcji z aldehydem salicylowym dla wykrycia acetonu. Thomson, J. Soc. Chem. Ind. 65, 121 (1946). The Analyst **72**, Nr 850, str. 28 (1947).

Autor odrzuca teorię Braunsteina w Nature, **140**, 427 (1937) o mechaniźmie reakcji z aldehydem salicylowym dla wykrycia acetonu i wykazuje, że jest ona mniej selektywna niż to podaje Braunstein. Widocz-

nie wymaga ona kondensacji aldehydu salicylowego z grupą metylenową w pozycji alfa do nienasyconej grupy jak np. karbonylu i tworzenie się soli alkalicznej o wzorze: $(OH) . C_6H_4 . CH : C . CO$ —

Do prób należy używać roztworów wodnych; substancje nierozpuszczalne w wodzie rozpuszcza się w alkoholu i rozcieńcza wodą. Do 5 cm^3 badanego roztworu w probówce dodać 4 cm^3 40%-owego NaOH a następnie 1 cm^3 odczynnika, otrzymanego przez rozcieńczenie 20 cm^3 aldehydu salicylowego do 100 cm^3 alkoholem 95%-owym. Mieszaninę ogrzewać do temp. 40 — 50° C przez 20 minut i porównać barwę z próbą ślepą wykonaną z tymi samymi odczynnikami. Otrzymano następujące wyniki:

TABELA

Substancja	Stężenie badanego roztworu	Otrzymane zabarwienie
Aceton	1 : 50.000	czerwone
	1 : 250.000	czerwone z odcieniem żółtym
	1 : 6,250.000	blado pomarańczowe, wyraźnie ciemniejsze od czystych odczynników
	1 : 12,500.000	cytrynowo - żółte, nie dające się odróżnić od barwy samych odczynników
Kwas keto-octowy ($CH_3 \cdot CO \cdot COOH$)	1 : 50.000	czerwone z odcieniem żółtym
	1 : 250.000	blado pomarańczowe, wyraźnie ciemniejsze niż same odczynniki
Acetylooctan etylowy	1 : 200	pomarańczowo-czerwone
	1 : 500	brunatno-żółte
	1 : 250.000	złotawo - żółte, jeszcze dające się odróżnić od cytrynowo - żółtego zabarwienia odczynników
Acetofenon	1 : 200	jasno-czerwone
	1 : 100.000	cytrynowo-żółte, nie dające się odróżnić od odczynników
Benzalaceton (metylo-styrylo-keton) $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_3$	1 : 250.000	złotawo - żółte, dające się prawie odróżnić od zabarwienia odczynników
Acetaldehyd	1 : 500	złotawo - żółte, dające się prawie odróżnić od zabarwienia odczynników
Aldehyd propionowy	1 : 500	ciemno pomarańczowe
	1 : 125.000	cytrynowo-żółte, nie dające się odróżnić od odczynników
Metylo-etylo-keton	1 : 500	pomarańczowe
	1 : 50.000	złotawo-żółte, ciemniejsze od odczynników
Dwuetyloketon	1 : 500	złotawo-żółte, wyraźnie ciemniejsze od odczynników
Cykloheksanon	1 : 500	ciemno pomarańczowe
	1 : 250,000	żółte, zaledwie dające się odróżnić od odczynników
Metylocykloheksanon	1 : 500	pomarańczowe
	1 : 50.000	cytrynowo-żółte, nie dające się odróżnić od odczynników
Kwas cjanooctowy	ok. 3 : 100	ciemno żółte
Fluorenon	—	nie reaguje

Ponadto badano budowę barwnych produktów. Produkt utworzony z acetonem jest solą jednosodową o-hydroksybenzalacetonu (salicyloacetonu); obojętny materiał strącony z roztworu wodnego po miareczkowaniu kwasem ma po rekrystalizacji z wodnego alkoholu t. t. 137° do 139° C. Produkt otrzymany z benzalacetonu jest solą jednosodową salicylobenzalacetonu. Acetooctan etylowy daje sól sodową salicyloacetonu, utworzonego widocznie przez normalną hydrolizę ketonową z produktu kondensacji aldehydu salicylowego i acetooctanu etylowego. Acetofenon daje sól sodową salicyloacetofenonu; materiał obojętny otrzymany po zakwaszeniu soli ma t. t. 145 do 156° C.

(mgr A. J. B.)

Oznaczenie 2, 2-dwu (p-chlorofenylo)-1, 1, 1-trójchloroetanu (p,p-DDT) metodą opartą na odszczepieniu chlorowodoru. R. L. Wain i A. E. Martin, The Analyst, **72**, Nr 850, str. 1 (1947).

Od czasu zastosowania DDT jako środka owadobójczego korzystano do jego oznaczenia z reakcji Zeidlera, w której przez ogrzewanie z alkoholowym roztworem KOH powstaje jedna drobina HCl i drobina 2, 2-dwu(p-chlorofenylo)-1, 1-dwuchloroetylen (DDX). Zakładając, że odszczepienie HCl przebiega ilościowo i że ług nie działa w dalszym ciągu na wytworzony DDX, można przez odmiareczkowanie nadmiaru ługu lub przez oznaczenie wytworzonego jonu chlorku, oznaczyć DDT pośrednio.

W r. 1943 jeden z autorów badał tę metodę wychodząc z czystego p,p'-DDT. Otrzymał on wyniki zbyt wysokie, co wskazywałoby na dalej posuniętą hydrolizę względnie na usunięcie dalszego chloru z DDX. Aby przekonać się co do ostatniej możliwości ogrzewano DDX pod chłodnicą zwrotną przez różny przeciąg czasu z 1-n alkoholowym KOH, w których to warunkach DDX było trwałe. Jeżeli jednak wzięto 25%-owy roz-

twór alkoholowy węglanu potasowego, to po 4 godz. mieszanina dała silną reakcję dodatnią na jon chlorku, a po 16 godzinach wydzielono już z mieszaniny kwas p-chlorofenylooctowy. To tłumaczy zbyt wysokie wyniki tej metody.

Handlowe próbki DDT zawierają około 14 różnych substancji, z których głównymi są: p,p'-DDT (63 do 77%), 1-trójchloro-2-o-chlorofenylo-2-p-chlorofenyloetan tzw. o,p'-DDT (8 do 21%), 1, 1-dwuchloro-2, 2-dwu(p-chlorofenylo)etan zwany DDD (0,3 do 4%), 2-trójchloro-1-o-chlorofenyloetyl-p-chlorobenzenosulfonian (0,4 do 1,85%) i p-chlorofenylo-trójchlorometylo-karbinol (około 0,2%).

Metody oparte na odszczepianiu HCl stosowane do takiej mieszaniny nie mogą dać dobrych wyników. W niniejszej pracy badano zachowanie się czystego p,p'-DDT i DDX w alkoholowym roztworze KOH w różnych warunkach. Do badań wzięto handlowy produkt p,p'-DDT, przekrystalizowany trzykrotnie z alkoholu o p. top. 109° do 109,5° zaś DDX spreparowano z czystego p,p'-DDT działaniem alkoholowego roztworu KOH i przekrystalizowano trzykrotnie z alkoholu otrzymując kryształy o p. top. 87° do 88°.

Badano zatem 1) działanie wrzącego roztworu alkoholowego KOH na p,p'-DDT, 2) wpływ czasu gotowania na odszczepienie HCl w p,p'-DDT, 3) odszczepienie HCl od p,p'-DDT za pomocą alkoholowego roztworu KOH w niższych temperaturach, 4) działanie wrzącego roztworu KOH na DDX, 5) wpływ czasu gotowania i obecności KCl na rozkład DDX, 6) wpływ KCl na stopień rozkładu DDX pod działaniem wrzącego roztworu alkoholowego KOH, 7) tworzenie się kwasu dwu-(p-chlorofenylo)-octowego z p,p'-DDT i z DDX. W ciągu pracy otrzymano następujące pochodne: dwu-(p-chlorofenylo)-octan etylowy $(ClC_6H_4)_2 . CH . COOC_2H_5$ p. t. 89°; odnośny acetamid $(ClC_6H_4)_2 CH . CO . NH_2$ p. t. 157°; oraz odnośny acetanilid $(ClC_6H_4)_2 . CH . CO . NHC_6H_5$ p. t. 208° do 209°.

Ostatecznie wykazano, że oznaczenie p,p'-DDT przez określenie ilości chlorku lub zużytego ługu po gotowaniu z 1-n alkoh. KOH daje wartości wyższe od teoretycznych, gdyż p,p'-DDT zamienia się przy tym częściowo na kwas dwu-(p-chlorofenylo)-octowy. Ostatnio udowodniono (Cristol i Haller), że podobny rozkład zachodzi przy o,p'-DDT, z tym, że tworzy się około 4% kwasu (o-chlorofenylo-(p-chlorofenylo)-octowego, którego ilość nie zwiększa się przy dłuższym gotowaniu, oraz że ilość pochodnej etylenowej, a mianowicie 2-(o-chlorofenylo) - (p - chlorofenylo) - 1, 1 - dwuchloroetylenu również nie wzrasta przy dalszym gotowaniu. Z tego wnioskowano, że pochodna etylenowa nie jest produktem przy tworzeniu się pochodnej kwasu octowego z o,p'-DDT. W omawianej pracy otrzymano podobne wyniki, a więc p,p'-DDT dał około 1,04 równoważnika chlorku, którego ilość nieznacznie tylko wzrasta po dalszym gotowaniu, zaś DDX był zupełnie trwały w tych warunkach. Te wyniki zmuszają do przypuszczenia, że zachodzą dwie reakcje równoległe, tworzenie się DDX i kwasu dwu-(p-chlorofenylo)-octowego. Badania nad odszczepianiem HCl przy niższych temperaturach wykazały, że zamiana p,p'-DDT na DDX zachodzi szybko i ilościowo. Okazało się zatem, że działaniem 0,1-n roztworu alkoholowego KOH przez 30 do 60 minut na p,p'-DDT otrzymuje się lepsze warunki w kierunku ilościowego odszczepiania HCl, niż działaniem opisanym przez Gunthera. Dalsze badania w toku.

(mgr A. J. B.)

Analiza rozcieńczonych roztworów żywic melaminowych. B. Ivarsson i B. Steenberg, Svensk Papperstdn, **49**, 1 (1946); Tech. Bull. **23**, 12 (1946); The Analyst, **72** Nr 850, str. 32 (1947).

Przy analizie technicznej bierze się znany ciężar próbki materiału używanego do papieru, rozcieńcza do 35 cm³, dodaje 0,1-n NaOH, a po silnym wstrząsaniu mierzy się zmętnienie na fotometrze Pulfricha. Potrzebny wykres sporządza się za pomocą znanych ilości żywic w stałych warunkach, z których najważniejszymi są: objętość dodanego NaOH, czas upływający po jego dodaniu, stężenie i wiek roztworu pierwotnego oraz rozcieńczonego, również obecność ciał obcych jak np. soli, skrobi i białek. Melaminą metylowa nie daje niezawodnych reakcji kolorowych, zawodzi także metoda Kjeldahla z powodu trwałości pierścienia trójazolowego, wreszcie jej pikrynian jest zbyt rozpuszczalny, aby mógł służyć do oznaczenia wagowego, zaś osady z solami lub alkaliami przedstawiają się w postaci trudnosączących się żeli.

(mgr A. J. B.)

Technologia nieorganiczna.

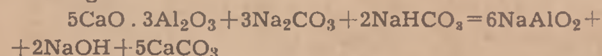
Produkcja tlenku glinowego z gliny zmodyfikowaną metodą Petersena. T. P. Hignett. Ing. Eng. Chem. 39, 1052, (1947).

Metoda Petersena polega na stapianiu boksytu, rudy żelaznej, wapna i koksu. Obok żelaza otrzymuje się szlakę zawierającą glinian wapniowy, z której ługuje się Al_2O_3 przy pomocy rozcieńczonego roztworu węglanu sodowego. W opisanym procesie produktem wyjściowym jest glina, którą miesza się z wapnem i ogrzewa do około 1400°.



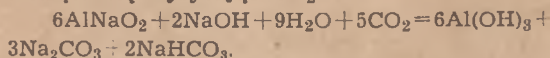
$$3(Al_2O_3 . 2SiO_2) + 17CaCO_3 = 5CaO . 3Al_2O_3 + 6(2CaO . SiO_2) + 17CO_2.$$

Ekstrahuje się roztworem węglanu i kwaśnego węglanu sodowego.



$$5CaO . 3Al_2O_3 + 3Na_2CO_3 + 2NaHCO_3 = 6NaAlO_2 + 2NaOH + 5CaCO_3$$

i strąca się wysycając CO_2:



$$6AlNaO_2 + 2NaOH + 9H_2O + 5CO_2 = 6Al(OH)_3 + 3Na_2CO_3 + 2NaHCO_3.$$

Autor opisuje pokrótce próby laboratoryjne i instalację półtechniczną na produkcję około 135 kg suchego Al_2O_3 dziennie. Glinę o zawartości 44% Al_2O_3 i 51% SiO_2 (w suchej substancji) suszono i mielono w młynie kulowym. Podobnie postępowano z wapniakiem zawierającym 99% $CaCO_3$. Suche i zmielone materiały mieszano w obrotowym mieszalniku. Z 10 t mieszaniny brano próbki dla sprawdzenia, czy nie jest potrzebne dodanie małej ilości gliny lub wapniaka dla uzyskania najlepszej wydajności. Bez względu na to czy poprawka składu była potrzebna czy nie, materiał mieszano ponownie w młynie kulkowym opatrzonym kulami stalowymi pokrytymi gumą. To powtórne mieszanie było konieczne dla uzyskania najwyższej wydajności Al_2O_3.

Mieszaninę wypalono w piecu obrotowym długości 13,3 m i średnicy 76 cm. Opalano palnikiem olejowym, regulując długość płomienia między 2⅔ a 4 m. Temperatura w najgorętszym miejscu wynosiła 1380° do 1390°. Piec zasilano ręcznie co 15 minut. Produkt wychodził w postaci spłaszczonych kul o średnicy 5—20 cm. Przy stygnięciu rozpadał się na drobny proch, na skutek przemiany krystalicznej krzemianu wapniowego. Zjawisko to wykorzystano, umieszczając materiał na

rusztach żelaznych, co ułatwiało chłodzenie. Rozpadnięty materiał przesiewano; części grube, ponad 5 mm zawierały mało Al_2O_3 (około 10%) i po zmieleniu wracały do pieca. Części drobniejsze, których było 98—99% zawierały 16% Al_2O_3 i były używane do dalszej przeróbki.

Wyłożenie pieca w strefie ogniowej wymaga cegły o wysokiej zawartości Al_2O_3. Cegły o 40% Al_2O_3 stapiały się szybko, 64%-owe wytrzymywały kilka tygodni. Zadowalające wyniki otrzymano z cegłami o 70% Al_2O_3.

Urządzenie ekstrakcyjne dzieliło się na dwa stopnie. Świeży materiał z pieca ługowano roztworem nawpół nasyconym za pomocą Al_2O_3; częściowo wyługowany materiał był ługowany świeżym roztworem po regeneracji. Stężenie roztworu ługującego nie jest podane, stosunek CO_2 do Na_2O wynosił 1,2 do 1,4. Pierwsza część ekstrakcji wykonywana była w trzech zbiornikach z mieszadłami, z których pierwszy zasilany był odmierzonymi ilościami świeżego materiału z pieca i roztworu częściowo nasyconego. Zawiesina przechodziła przez wszystkie zbiorniki po kolei, a następnie przez filter próżniowy. Przesącz odbierano do strącania, osad przechodził do drugiej ekstrakcji, świeżym roztworem w czterech po kolei zbiornikach z mieszadłami. Osad po drugiej ekstrakcji był odrzucany, roztwór przechodził do pierwszej. Temperaturę roztworów utrzymywano między 35 — 55°.

Strącanie wykonywano również w zbiornikach, ogrzewanych parą do 50 — 80°, używając do mieszania powietrza. Do strącania używano gazu wylotowego z pieca, o zawartości 10 — 30% CO_2. Karbonatację kontrolowano analitycznie i zatrzymywano po uzyskaniu wyżej podanego stosunku CO_2 do Na_2O. Następnie pozostawiano do odstania się przez 2 godz. Roztwór odciągano, osad sączono i przemywano na nuczy. Osad suszono w 150°.

Przy starannej pracy Al_2O_3 zawierał 0,05% SiO_2. Robiono próby nad zmniejszeniem zawartości krzemionki przez wytrząsanie roztworu z wapnem w t 70°. Ilość krzemionki zmniejszała się przytem poniżej 0,01% ale duża ilość Al_2O_3 wytrącała się równocześnie, tak że zagadnienie to nie zostało rozwiązane.

Koszta budowy fabryki produkującej 50 t Al_2O_3 dziennie obliczono na 4 miliony dolarów, koszt produkcji 47 dolarów za 1 t. Dla fabryki większej na 160 t Al_2O_3 dziennie, odpowiednie cyfry byłyby 9 milionów i 35 dol. za 1 t Al_2O_3.

(Blasiak)

WIADOMOŚCI BIEŻĄCE

POLSKA

Sprawozdanie z produkcji przemysłu chemicznego za III kwartał 1947 r.

Kwartał ubiegły zaznaczył się dalszym nader silnym wzrostem produkcji — niemal wszystkich ważniejszych artykułów, wytwarzanych w Zakładach podległych Centralnemu Zarządowi Przemysłu Chemicznego.

Jako jedno z największych osiągnięć zanotować należy przede wszystkim wydatne zwiększenie produkcji tak zasadniczego, a zarazem deficytowego w naszym przemyśle chemicznym artykułu, jak kwas siarkowy z 8,868 t w II kwartale na 14.398 t w kwartale III (wzrost o 62,5%). Dzięki wzmożeniu produkcji kwasu siarkowego podniesiono produkcję superfosfatu z 38.792 t w II kwartale na 56.245 t w III kwartale (wzrost o 45%).

Uruchomienie P. F. Z. A. w Mościcach pozwoliło na wydatne zwiększenie produkcji saletrzaku z 13.301 t w II kwartale na 21.208 t w III kwartale (wzrost o 59%). Przemysł mydlarski, po otrzymaniu z importu większej partii tłuszczów technicznych wyprodukował o 86,5% więcej mydła, jak w II kwartale. Wzrosła nadto poważnie produkcja artykułów benzolowych (o 17%), barwników (o 24%), materiałów wybuchowych dla górnictwa (o 15,5%), elektrod węglowych (o 35%), opon i dętek (o 17%), pasów i transporterów (o 35%).

Ogólna wartość produkcji Zakładów C. Z. P. Chem. obliczona według cen z 1937 r. wynosiła w lipcu 45,6 mil. zł (113,1% planu), w sierpniu przekroczono poraz pierwszy cyfrę 50 mil. zł osiągając rekordową sumę 51,4 mil. zł. (123% planu) i zbliżając się do średniej miesięcznej z 1937 r. (około 54 mil. zł). Za miesiąc wrzesień brak jeszcze ostatecznych obliczeń, lecz dane tymczasowe wskazują na to, że i plan na ten miesiąc (44,8 mil. zł) będzie wydatnie przekroczony.

W tym samym okresie zatrudnienie Zakładów wzrosło o 7,5% (z 41.517 pracowników w kwartale II na 44.702 pracowników w kwartale III), przy czym przyrost ten uzasadniony jest nietylko znacznym zwiększeniem rozmiarów produkcji, ale i wzmożeniem tempa prac inwestycyjnych.

Na odcinku inwestycyjnym niewątpliwie największym sukcesem i to na miarę ogólnokrajową, było przedterminowe uruchomienie największego po P. F. Z. A. w Chorzowie zakładu przemysłu chemicznego a mianowicie Fabryki Związków Azotowych w Mościcach. Planowane początkowo na IV kwartał ukończenie pierwszej fazy odbudowy udało się przyspieszyć o kilka miesięcy. Już w drugiej połowie lipca ruszył oddział saletrzaku, a w połowie sierpnia chlorownia. W ciągu sierpnia i września Mościce wyprodukowały 6.470 t. saletrzaku. Dzienna produkcja chloru dochodzi do 3 tys. kg. Załoga Mościc przekroczyła liczbę 2.800 pracowników. Intensywne prace nad przyspieszeniem drugiej fazy odbudowy są w toku.

Poza Mościcami roboty inwestycyjne koncentrowały się na fabrykach: sody (Mątwy i Borek), kwasu siarkowego (Gliwice i Gdańsk), karbidu (Bobrek), produktów węglopochodnych (Gliwice), produktów organicznych („Rokita“ i „Boruta“) oraz farmaceutyków („L. Spiess“ w Tarchominie).

Łączna suma kredytów inwestycyjnych zużytkowanych przez Zakłady C. Z. P. Chem. w III kwartale wyraża się cyfrą 589 milionów złotych.

Wachlarz produkcji Zakładów C. Z. P. Chem. rozszerzył się w kwartale ubiegłym o szereg nowych działów: I tak w fabryce „Rokita“ uruchomiono produkcję chlorku sulfurylu, w fabryce „Grodzisk“ produkcję octanu sodu, w fabryce „Wola Krzysztoporska“ produkcję mononitrobenzenu, w fabryce „Boruta“ produkcję parafenetydyny, w fabryce „Czarna Huta“ produkcję nadbo-

ranu sodowego, w fabryce „Azot“ produkcję potażu żrącego, zaś w fabryce „Polpharma“ produkcję istycyny.

Na tle wzrastającego silnie zapotrzebowania na chemikalia w kraju i za granicą, podkreślić należy dalszy silny wzrost zbytu produkcji Zakładów C. Z. P. Chem. Obroty Centrali Handlowej P. Chem. wyraziły się w kwartale III cyfrą 8.813 mil. zł, co w porównaniu ze sumą obrotów w kwartale drugim (6.185 mil. zł) stanowi wzrost o 20%. Jeszcze silniejszą dynamikę wykazuje eksport chemikalii. Oto w kwartale II wywieźliśmy produkty chemiczne na sumę 620.783 dolarów w kwartale trzecim na sumę 1,085.578 dolarów (wzrost o 75%). Z nowych rynków zbytu wymienić należy Stany Zjednoczone A. P. i Palestynę.

Trudności, z którymi walczył przemysł chemiczny w ubiegłym kwartale streszczają się w: 1) niedostatecznym dopływie surowców krajowych i zagranicznych, 2) w dalszym dużym zużyciu aparatury, wymagającej ustawicznych remontów.

Jakkolwiek na odcinku surowcowym zaznacza się już od kilku miesięcy pewna poprawa (zwłaszcza w zaopatrzeniu w tłuszcze przemysłowe), niemniej stwierdzić należy, że utrzymanie, a tym bardziej wzmożenie produkcji bez dostatecznych rezerw w surowcach i urządzeniach wytwórczych wymagać będzie dalszych poważnych wysiłków.

Przemysł Chemiczny w wrześniu 1947 r.

Z pośród 19 najważniejszych artykułów chemicznych, wzgl. ich grup, wytwarzanych przez zakłady podległe Centralnemu Zarządowi Przemysłu Chemicznego tylko dział kwasu solnego wykazuje niedobór w realizacji zamierzonego na wrzesień planu produkcji, przy czym niedobór ten spowodowany był redukcją (o przeszło połowę) przydziału kwasu siarkowego, z uwagi na potrzeby przemysłu superfosfatowego. W innych działach produkcyjnych przekroczono naogół znacznie cyfry planowane od 5,6% (w artykułach benzolowych), do 149,4% (w farbach olejnych i lakierach) uzyskując zarazem nowe szczytowe osiągnięcia w produkcji kwasu siarkowego (4,804 t), barwników (192 t), elektrod węglowych (509 t), opon i dętek (319 t), tarcz ściernych (29,6 t), mydła (780 t).

Asortyment artykułów wytwarzanych w Zakładach C. Z. P. Chem. wzbogacił się ponownie o szereg nowych działów, m. in. w fabryce „Grodzisk“ uruchomiono produkcję octanu sodu krystalicznego i bezwodnego octanu sodu, „Polpharma“ przystąpiła do produkcji istycyny (ok. 300 tys. tabletek miesięcznie), fabryka „Wola Krzysztoporska“ uruchomiła produkcję nitrobenzenu, fabryka „Rokita“ uruchomiła produkcję chlorku sulfurylu (ok. 7 t miesięcznie), fabryka Farb Suchych w Gryfogórze rozpoczęła wytwarzanie błękitu paryskiego (ok. 500 kg miesięcznie).

Stan czynnych Zakładów C. Z. P. Chem. powiększył się o jeden dalszy zakład, bowiem z dniem 1 września br. w Zjednoczeniu Przemysłu Koksochemicznego uruchomiono fabrykę węgla aktywnego „Carbon“ w Raciborzu.

Trudności, z którymi walczył przemysł chemiczny w okresie sprawozdawczym, tak jak i w poprzednich miesiącach, wyrażały się przede wszystkim w dużym zużyciu urządzeń wytwórczych i niedostatecznych dostawach surowców tudzież materiałów pomocniczych. Wyraźnie poprawiła się natomiast sytuacja surowcowa, jak to już sygnalizowano, na odcinku zaopatrzenia w tłuszcze techniczne; zaznaczyło się to dużym przyrostem produkcji zarówno mydeł wszelkiego rodzaju, jak i farb olejnych oraz lakierów. Pomyślnie przedstawia się również w tej chwili sprawa zaopatrzenia w apatyty, których masowe transporty (import z Z. S. R. R.) rozładowywane są obecnie w fabrykach superfosfatu.

Produkcja artykułów przemysłu chemicznego (w tonach).

Artykuł:	Produkcja w wrześniu 1947 r.	Wykonanie planu w %
Produkty smołowe	14,608	118,7
Produkty benzolowe	2,759	105,6
Elektrody węglowe	509	139,1
Barwniki organiczne	192	129,7
Farby olejne i lakiery	426	249,4
Biel cynkowa	704	117,3
Ultramaryna	61	166,0
Azotniak	10,267	125,2
Saletrzak	8,605	188,3
Superfosfat	17,195	136,5
Kwas solny	199	65,8
Kwas siarkowy	4,804	106,2
Amoniak	510	111,2
Karbid	2,130	127,8
Soda amoniakalna	7,649	102,8
Mydło	780	110,2
Obuwie gumowe	130	108,8
Opony i dętki	319	123,2
Tarcze ścierne	30	150,0

KOMUNIKATY

Wznowienie działalności Komitetu Walki z korozją. Prezydium Naczelnej Organizacji Technicznej postanowiło reaktywować Komitet Walki z korozją, utworzony w 1939 r. Działalność Komitetu, przerwana wybuchem wojny, ma być obecnie wznowiona w oparciu o Hutniczy Instytut Badawczy oraz o inne placówki przemysłowe i naukowe. Prezydium N. O. T. udzieliło doradcy technicznemu Zjednoczenia Przemysłu Farb i Lakierów, inż. K. Pajewskiemu, oraz dyrektorowi Hutniczego Instytutu Badawczego, prof. dr M. Śmiałowskiemu, mandatu do rozpoczęcia prac w kierunku wznowienia działalności Komitetu Walki z Korozją. W związku z tym Koledzy, którzy wchodzili przed wojną w skład Komitetu Walki z Korozją, jakoteż ci, którzy z tytułu swego stanowiska lub zainteresowań pragną obecnie do niego należeć, proszeni są o zgłoszenie akcesu pod adresem: Hutniczy Instytut Badawczy, Gliwice, ul. Miarki 12/14. Projektuje się zorganizowanie Zjazdu Korozyjnego jeszcze w roku bieżącym, w Gliwicach. Termin Zjazdu zostanie podany dodatkowo.

* * *

Zebranie Komitetu Wykonawczego oraz Rady Światowej Organizacji Technicznej w Zurychu w dniach 9—12 września 1947 r.

W posiedzeniu Komitetu Wykonawczego brali udział wszyscy członkowie Komitetu, za wyjątkiem Chin. Na zebraniu Rady było reprezentowanych 22 państw. Było to pierwsze zebranie Rady C. T. M.

Tak sesja Komitetu Wykonawczego, jak i sesja Rady posiadały doniosłe znaczenie w rozwoju Światowej Konferencji Technicznej, gdyż na porządku dziennym poza sprawami bieżącymi znajdowały się sprawy nowego sformułowania statutu, sprawy ustalenia programu prac na następny rok, ustalenia terminu, miejsca i programu następnego Kongresu Technicznego, przyjęcie nowych członków, wybory Wydziału Wykonawczego na najbliższą kadencję oraz sprawy pomocy Politechnice Warszawskiej. Polska delegacja w osobach inż. Al. Gajkowicza i inż. L. Taniewskiego brała wybitnie czynny udział w pracach Komitetu Wykonawczego i w obradach Rady i zdobyła na forum Conference Technique Mondiale pozycję mocną, umożliwiającą wywieranie wielkiego wpływu na przebieg prac C. T. M.

Wiele wysiłków musiała delegacja polska poświęcić na zmianę niekorzystnych sformułowań szeregu punktów statutu. W wyniku ożywionych dyskusji punkt widzenia delegacji polskiej zyskał uznanie, a dla nowego sformułowania odpowiednich postanowień statutu została wybrana komisja, w składzie przedstawiciela Polski, Anglii, Francji i Czechosłowacji. Komisji przewodniczył delegat Polski.

W statucie — jako jedno z zadań C. T. M. — podano propagowanie stosowania nowych zdobyczy techniki i nowych źródeł energii dla celów produktywnych, celem zmniejszenia cierpień ludzkości i podniesienia stopy życiowej szerokich mas. Zaznaczono w statucie, że C. T. M. jest organizacją czasową i ma za zadanie, m. in. stworzenie Światowej Federacji Technicznej. Ograniczono ilość przedstawicieli międzynarodowych organizacji technicznych w Radzie C. T. M. do dziesięciu, a w Komitecie Wykonawczym do trzech, i w ten sposób uniknięto próby pośredniej majoryzacji państw mniejszych przez państwa wielkie.

W programie prac na rok 1948 uwzględniono, na wniosek delegacji angielskiej, zagadnienia socjalne związane z postępem techniki, przy czym, na wniosek polskiej delegacji, komisja, która ma pracować nad tymi zagadnieniami, będzie wybrana przez Komitet Wykonawczy, a nie przez Radę, jak tego uporczywie domagała się delegacja angielska. Delegacja polska zneutralizowała wniosek delegacji angielskiej, postawiony na posiedzeniu Komitetu Wykonawczego, a żądający aby na przewodniczącego Komisji wybrać lorda Sempill'a, wielkiego fabrykanta samochodowego. Polska delegacja wysunęła jako kontrkandydata wybitnego inżyniera francuskiego. W ten sposób kandydatura angielska upadła, a sprawa została odroczona do następnej sesji Komitetu Wykonawczego.

W braku innych propozycji przyjęto zaproszenie Komitetu Narodowego Egipskiego, aby przyszły Kongres Techniczny odbył się w Kairze, wiosną 1949 r. Ustalono, że następujące zagadnienia będą stanowiły tematy referatów na Kongresie: 1) Źródła energii i surowce w świecie, 2) Postęp techniczny jako czynnik socjalny, 3) Temat specjalnie interesujący Egipt: gospodarka wodna, paliwa płynne, mieszkania robotnicze.

Delegacja Polska zaoponowała przyjęciu już obecnie Austrii w poczet członków C. T. M., zaś Włoch do Komitetu Wykonawczego. Powzięto uchwałę, która uzależnia przyjęcie Austrii do C. T. M. od zgody N. O. T., zaś sprawę przyznania Włochom miejsca w Komitecie Wykonawczym odłożono do następnej sesji Komitetu. Polska, z innych względów, sprzeciwiła się przyznaniu miejsca w Komitecie Wykonawczym Iranowi. Na wniosek Polski zarezerwowano miejsce w Komitecie Wykonawczym dla jednego z państw Naddunajskich (Jugosławia, Bułgaria, Rumunia, Węgry).

Sprawa ponownego wejścia Polski do Komitetu Wykonawczego nie przedstawiała już w br. żadnych trudności. Pozycja delegacji polskiej była tak mocna, a jej rola w pracach C. T. M. tak znaczna, że nie było do pomyślenia, aby Polska mogła nie wejść do Komitetu Wykonawczego. Kandydatura Polski, bez żadnych specjalnych zabiegów ze strony delegacji polskiej, została postawiona łącznie z innymi kandydaturami przez delegata angielskiego w imieniu prezydium C. T. M., przy czym kandydatura Polski została podana na jednym z czołowych miejsc (trzecie). Wniosek ten został przez Radę przyjęty jednomyślnie. Nie chcąc sama się ubiegać o stanowisko wiceprzewodniczącego Komitetu Wykonawczego, delegacja polska ułatwiła delegacji czechosłowackiej pozyskanie tego miejsca.

Tak na sesji Komitetu Wykonawczego jak i na sesji Rady, kilkakrotnie poruszano sprawę Politechniki Warszawskiej, odczytano list Rektora Politechniki, ponownie upoważniono inż. Howard'a, przewodniczącego Komitetu Narodowego Angielskiego do pełnienia obowiązków przewodniczącego Komisji Pomocy dla Politechniki Warszawskiej. W tej sprawie delegacja polska kilkakrotnie zabierała głos.

Z innych spraw, należy wymienić uchylone przez polską delegację dążenie delegacji angielskiej do ujęcia w swoje ręce sprawy wydawania biuletynu C. T. M. Na wniosek delegacji polskiej uchwalono, że biuletyn będzie wydawany, poczynajac od 1. I. 1948 r., przez Generalny Sekretariat.

W końcu należy podkreślić, że tak na posiedzeniu Komitetu Wykonawczego jak i na posiedzeniu Rady ujawniło się dążenie państw anglosaskich do opanowania całkowitego C. T. M. i podporządkowania jej działalności swym wpływom. Dążenia te były przez niektóre delegacje (państwa Skandynawskie) popierane bez zastrzeżeń. Delegacja polska jako jedno ze swych zadań postawiła przeciwstawić się tym tendencjom, jako szkodliwym. Przeciwakcja delegacji polskiej dała na ogół wyniki pozytywne.

* * *

Sprawozdanie z zebrania Komitetu Organizacyjnego N. O. T. w dniu 4 października 1947 r.

Zebraniu przewodniczył Prezes, inż. B. Rumiński; do prezydium zostali powołani inż.: I. Brach i Al. Gajkowicz. Obecnych 56 osób.

Sprawy statutowe zreferował przewodniczący Komisji Statutowej, inż. B. Witwiński. Po referacie, obejmującym szczegóły regulaminu Oddziałów N. O. T. zabierają głos ob.: Piotrowski, Czaplicki, Tymowski, Kosiński, Żarnecki, Rzęcki, Ambroziak, Misztal, Rudolf. Uchwalono jednomyślnie przyjęcie regulaminu z redakcyjnymi poprawkami, wprowadzonymi w dyskusji.

Odnośnie poprawek statutowych i regulaminu obrad przyjęto wniosek przewodniczącego, upoważniający prezydium do wniesienia na Walny Zjazd Delegatów, po wprowadzeniu uwag, nadesłanych do N. O. T. przez Zarządy Stowarzyszeń.

Sprawę Walnego Zjazdu Delegatów omówił sekretarz generalny inż. Fr. Cieciόra. Intencją prezydium jest,

aby w Radzie Głównej były reprezentowane wszystkie grupy techniczne, a więc: grupa uczonych, inżynierów i techników. Prezydium N. O. T., mając w swoim składzie przedstawicieli wszystkich wielkich stowarzyszeń, jest w możności przedstawić na Walny Zjazd listę kandydatów do nowych władz. Przewiduje się, że 2/3 przyszłych władz będzie pochodzić ze składu Komitetu Organizacyjnego, a 1/3 członków nowych. Walny Zjazd wybierze 78 osób do władz. W Zjeździe winno wziąć udział około 150 osób, delegatów od stowarzyszeń i członków Komitetu Organizacyjnego.

Na podstawie zgłoszonych przez prezydium wniosków, jednomyślnie uchwalono: a) dokooptować do Komitetu Organizacyjnego prezesów i sekretarzy od wszystkich stowarzyszeń branżowych, a w wypadku, gdyby byli oni już członkami Komitetu Organizacyjnego, 2 innych członków Prezydium; b) Pierwszy Walny Zjazd Delegatów N. O. T. odbyć w Warszawie w dniu 12 grudnia 1947 r., Prezydium N. O. T. upoważnić do ustalenia list kandydatów do nowych władz.

W punkcie dotyczącym Kongresu Techników inż. Brach przedstawił propozycję prezydium zwołania Kongresu jesienią 1949 r., tj. w końcowym okresie 3-letniego planu odbudowy. Wniosek przyjęto jednomyślnie.

W wolnych wnioskach przyjęto jednomyślnie następujące propozycje:

1) N. O. T. winna opracować wzór legitymacji członkowskiej, jednolitej dla wszystkich stowarzyszeń (wniosek ob. Ambroziaka).
2) Na Walny Zjazd Delegatów prezydium N. O. T. przedstawi projekt znaczka N. O. T.
3) Prezydium N. O. T. już obecnie winno powołać 3-osobowy Komitet Organizacyjny przyszłego Kongresu Techników.
4) Projekt poprawek do statutu N. O. T. i statutu ramowego należy przed 15 października br. rozesłać do stowarzyszeń z tym, że poprawki do tych projektów winny stowarzyszenia nadesłać do N. O. T. w terminie do 20 listopada br.

* * *

Zebranie Sekcji Ogólnej Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przem. Chem. odbyło się w dniu 4 listopada 1947 r. z następującym porządkiem dziennym:

Dr. T. Stobiecki: Sprawodzanie z rocznej działalności Sekcji.

Dr. St. Schaetzel: odczyt pt. „Gospodarka planowa w polskiej rzeczywistości".

W bardzo interesującej prelekcji naświetlił referent wszechstronnie zagadnienie, jako ekonomista i prawnik. W ożywionej dyskusji omawiano znaczenie i korzyści gospodarki planowej, jak i poruszono szereg problemów, stanowiących światła i cienie realizacji planowania w naszych warunkach.

W roku sprawozdawczym zorganizowano 6 zebrań z 8 referatami. Poruszano zagadnienia gospodarcze, organizacji przemysłu, techniki planowania, organizacji Stowarzyszenia, kosztów własnych, odpadków w przemyśle chemicznym i referowano wrażenia z pracy w przemyśle zagranicznym i z udziału w zagranicznym kongresie technicznym. Ponadto przedłożono program pracy na rok następny.

Na wniosek Dyr. T. Szymańskiego uchwalono: „Zebrani zalecają Zarządowi rozpoczęcie akcji — przy użyciu wszystkich środków, stojących Sekcji do dyspozycji — w kierunku zwiększenia zainteresowania techników zagadnieniami ekonomicznymi w celu przyczynienia się na tej drodze do należytego uwzględnienia momentów ekonomicznych na wszelkich szczeblach pracy w przemyśle chemicznym. Zebrani apelują do wszystkich czynników zainteresowanych w rozwoju tego przemysłu o popieranie prac Sekcji przez nakłanianie do współpracy z Sekcją, wskazywanie tematów i dostarczanie prelegentów itp. oraz wykorzystywanie materiałów i doświadczeń przez Sekcję gromadzonych".

Na wniosek Dr T. Stobieckiego uchwalono: „Zebrani zwracają się z prośbą do Centranego Zarządu Przemysłu Chemicznego o stworzenie w C. Z. P. Chem. placówki, która miałaby za zadanie nawiązanie a następnie kontynuowanie współpracy między C. Z. P. Chem. z jednej, a Stowarzyszeniem Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego i jego Sekcjami fachowymi z drugiej strony".

* * *

Sekcja Ogólna Stow. Inż. i Techn. Przem. Chem. odbędzie posiedzenie w dniu 16 grudnia br. o godz. 17 w Gliwicach, w Klubie Pracowników Przemysłu Chemicznego (ul. Łabędzka 11). W programie odczyt dyr. T. Szymańskiego: „Podstawowe tezy organizacji w gospodarce planowej" i dyskusja.

* * *

Sekcja Nieorganiczna Stow. Inż. i Techn. Przem. Chem. urządza w drugiej połowie stycznia 1948 r. zebranie dyskusyjne na temat:

„Trzecia Fabryka Związków Azotowych".

Koledzy chcący brać udział w dyskusji, proszeni są o podanie swoich adresów do Zarządu Sekcji (Zjednoczenie Przemysłu Nawozów Sztucznych, Gliwice, ul. Górnych Wałów 28) celem umożliwienia wysyłki materiałów.

* * *

Dostrzeżone omyłki druku w zeszycie Nr 7–9.

W spisie członków Oddziału Warszawskiego str. 211 przy nazwisku. 106. Misiewski Antoni, inż. chemik ma być: Kier. Lab. Zakładów Akumulatorów „Tudor".

Wydawca: Stowarzyszenie Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego w Polsce

Redaktor: Prof. dr Wacław Leśniański. Sekretarz redakcji: Inż. Marek Bartko.

Redakcja i Administracja: Gliwice, ul. M. Strzody 23. Telefon: 39-09.

R. 40655 - Drukarnia Nr. 4 Gliwice, M. Strzody 9. Nr. 28